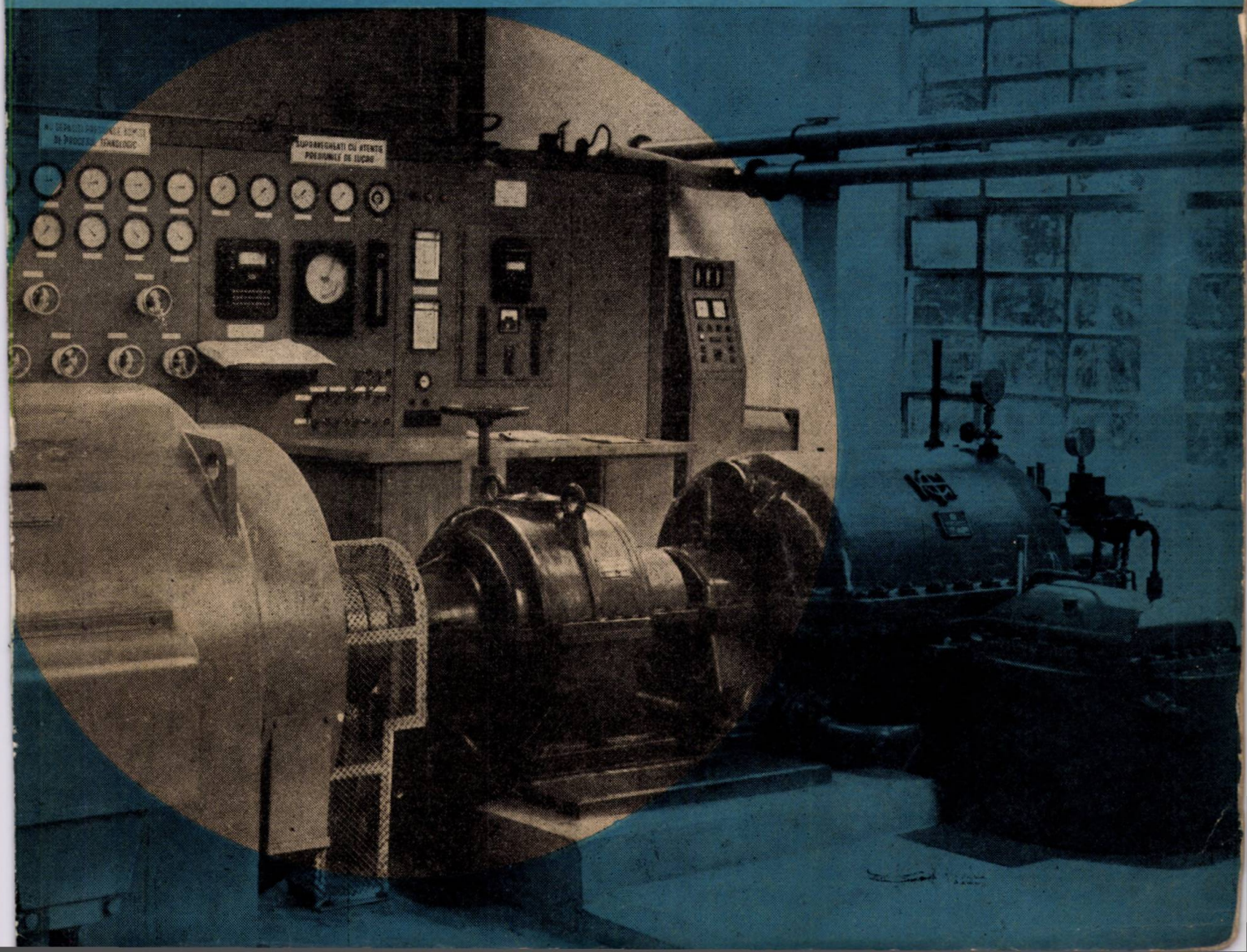
E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVA

București, august 1961. Vol. 12, p. 441—504, nr. 8



COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

PRODUCE
ȘI
LIVREAZĂ

PRODUSE INTERMEDIARE
PENTRU INDUSTRIA
DE COLORANȚI
ȘI MEDICAMENTE CA:

- NITROBENZEN
- PARANITROCLORBENZEN
- DINITROCLORBENZEN
- ALFANITRONAFTALINĂ
- PARANITROTOLUEN
- MONONITROETILBENZEN

E 1446

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 8, august 1961

CUPRINS

Pag.

* * *, Secţia de metanol de la Combinatul chimic „I. V. Stalin". . . . 441

Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati, Prelucrarea concentratelor sulfuroase complexe de metale neferoase grele în cuptor rotativ 445

A. Velniceru, Direcţiile de dezvoltare a mijloacelor chimice de protecţie a plantelor în R.P.R. (I) 459

* * *, Veşti din unităţile industriei chimice 473

A. Constantinide, F. Dragnea, Prepararea clorhidratului de cisteamină şi a diclorhidratului de cistamină pornind de la 2-mercaptotiazolin 476

A. Mănciulescu, Probleme teoretice şi tehnologice în fabricarea ureei 478

Fr. Gotthard, I. Minea, Rectificarea amestecurilor de *n*-hexan—benzen şi echilibrul lichid-vapori al acestor amestecuri. 489

CRONICA 492

LABORATOR

C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu, Metodă de apreciere a proprietăţilor dispersante ale agenţilor activi de suprafaţă folosiţi la vopsirea materialelor textile 494

A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea, Analiza produsului de deshidrogenare a etilbenzenului prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid . . 497

INFORMAŢII ECONOMICE 498

SCURTE COMUNICĂRI

T. Bota, C. Bucur, I. Drimuş, L. Stănescu, D. Săndulescu, O reacţie Diels-Alder catalizată 503

M. Sterescu, Identificarea şi dozarea acidului α,ε-diamino-capronic (lisina) în prezenţa acidului α,ε-diamino-pimelic, prin cromatografie pe hîrtie 503

Gh. Mandric, Determinarea etilenglicolului în aer 503

W. H. Unterman, O nouă reacţie de identificare a nistatinei . . . 504

S. Arizan, M. Sterescu, R. Simionovici, Studiul polarografic şi cromatografic pe hîrtie a clorhidratului de *p*-di-(2-cloretil)-amino-*L*-fenil-alanină (sarcolizină) şi al clorhidratului de *p*-metoxi-*m*-di-2-(cloretil)-amino-*L*-fenil-alanină (M.M.S.) 504

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al instalaţiei de metanol de la Combinatul chimic „I. V. Stalin".

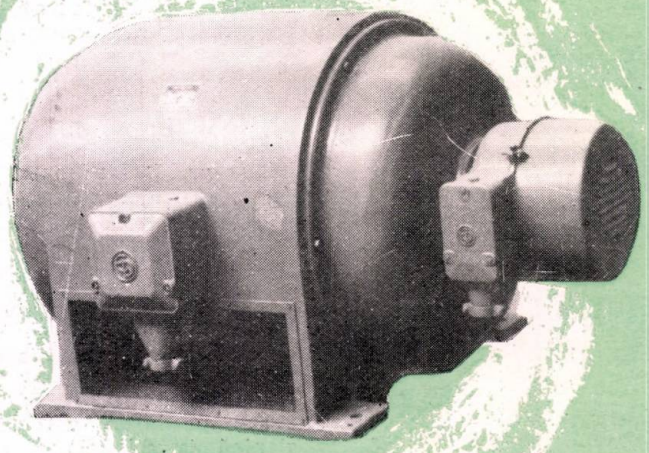
Silicagel

SiO_2 Amorf

Mijloc ideal de uscare și conservare

PENTRU :

- **MAȘINI ȘI APARATE DE PRECIZIE.**
- **ORICE FEL DE MATERIALE TEXTILE, PIELĂRIE, ALIMENTE, ETC. EXPUSE DEGRADĂRII PRIN UMEZEALĂ.**



APĂRĂ DE RUGINĂ, MUCEGĂIRE, PUTREZIRE ȘI ALTE EFECTE DĂUNĂTOARE, PROVOCATE DE UMIDITATE.

Se poate regenera ușor prin simpla încălzire fără pierdere.

UPSOM

PRODUS AL UZINELOR DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*** Цех метанола на химическом комбинате имени И. В. Сталина 441

Фл. Олару, Л. Григоре, М. Петрескy, В. Мавромати, Переработка комплексных сернистых концентратов тяжелых цветных металлов во вращающейся печи 445

А. Велничеру, Пути развития производства химических средств для защиты растений в РНР (I) 459

*** Вести из химических предприятий 473

А. Константинеде, Ф. Драгня, Получение хлоргидрата цистеамина и дихлоргидрата цистеамина из 2-меркаптотиазолина 476

А. Константин, Технология производства мочевины 478

Фр. Готтхард, И. Миня, Разгонка смесей *n*-гексан-бензола и равновесие жидкость-пар этих смесей 489

ХРОНИКА 492

ЛАБОРАТОРИЯ

К. Кэлин, А. Сюсер, Н. Ионеску, Метод оценки дисперсионных свойств поверхностно-активных веществ, используемых в крашении текстильных материалов 494

А. Поп, М. Барбул, К. Берка, Анализ продукта дегидрирования этилбензола распределительной хроматографией газ жидкость 497

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 498

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. Бота, К. Букур, И. Дрэмуш, Л. Стэнеску, Л. Сэндулеску, Каталитическая реакция Дилс-Альдер 503

М. Стереску, Обнаружение и определение α, Σ-диаминокапроновой кислоты (лизин) в присутствии α, Σ-динамин-пимелиновой кислоты путем хроматографии на бумаге 503

Г. Мандрик, Определение этиленгликоля в воздухе 503

В. Х. Унтерман, Новая реакция обнаружения нистатина 504

С. Аризан, М. Стереску, Р. Симионович, Изучение с помощью полярографии и хроматографии на бумаге хлоргидрата *n* ди-(2-хлор-этил)-амино-*L*-фенил-аланина (сарколизина) и хлоргидрата *n*-метокси-*m*-ди-(2-хлор-этил)-амино-*L*-фенил-аланина (М.М.С.) 504

Фл. Олару, Л. Григоре, М. Петрескy, В. Мавромати: **Переработка комплексных сернистых концентратов тяжелых цветных металлов во вращающейся печи.**

В работе описывается используемая аппаратура, способ работы и полученные результаты при переработке комплексных сернистых концентратов в вращающейся печи. Схема, используемая для переработки этого концентрата с целью отгонки свинца и цинка из материала, включала следующие операции: окислительный обжиг в кипящем слое; пелетизация обожженного материала с измельченным коксом; отгонка свинца и цинка из пелетизированного материала во вращающейся печи.

Rev. Chim. 12,8, стр. 445
Д.К. 669.28/.8

А. Константинеде, Ф. Драгня: **Получение хлоргидрата цистеамина и дихлоргидрата цистеамина из 2-меркаптотиазолина.**

Хлоргидрат цистеамина и дихлоргидрат цистеамина были получены с целью испытания их радиозащитного действия. Реакция получения хлоргидрата цистеамина была проведена при обратном рефлюксе в течение 60 часов соответствующей азеотропной смеси (20,3%, d_4 1,102) сконцентрированной соляной кислотой. Выход 82%, точка плавления 64—66° С. Путем окисления хлоргидрата цистеамина 3% раствором перекиси водорода был получен дихлоргидрат цистеамина. Выход 83%, точка плавления 212-214° С.

Rev. Chim. 12, 8. стр. 476
Д. К. 547·436

К. Кэлина, А. Сюсер, Н. Ионеску: **Метод оценки дисперсионных свойств поверхностно-активных веществ, используемых в крашении текстильных материалов.**

Разработан простой метод оценки эффективности дисперсионных агентов на кубовые красители. Метод основан на окислении лейкоэфиров кубовых красителей в присутствии дисперсионных агентов. Кубовые красители, полученные путем окисления, образуют цветные коллоидные растворы. Дисперсионный эффект определяется путем колориметрирования фильтрованных растворов.

Rev. Chim. 12, 8, стр. 494
Д.К. 651.185:545.81

А. Поп, М. Барбул, К. Берка: **Анализ продукта дегидрирования этилбензола распределительной хроматографией газ-жидкость.**

Авторами разработан метод анализа смесей бензола, толуола, этилбензола и стирола, которые получаются при дегидрировании этилбензола. Метод является ускоренным (17 минут) и достаточно точным для его использования в контроле производства.

Rev. Chim. 12!8, стр. 497
Д, К. 547.582/.534,1:545.844

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Die Methanolabteilung im chemischen Kombinat „I. W. Stalin“ . . .	441
Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati, Die Verarbeitung der komplexen sulfidischen Nichteisenschwermetallkonzentrate im Drehrohrofen.	445
A. Velniceru, Die Entwicklungsrichtungen der chemischen Pflanzenschutzmittel in der R.V.R. (I)	459
* * *, Nachrichten aus den Einheiten der chemischen Industrie	473
A. Constantinide, F. Dragnea, Die Herstellung von Cysteinchlorhydrat und Cysteindichlorhydrat aus 2-Merkaptothiasolin.	476
A. Mănciulescu, Theoretische und technologische Fragen in der Harnstoff-fabrikation	478
Fr. Gotthard, I. Minea, Die Rektifizierung der *n*-Hexan–Benzol-Gemische und das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf dieser Gemische	489
CHRONIK	492
LABORATORIUM	
C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu, Die Bestimmung der Dispersionseigenschaften von oberflächenaktiven Mitteln beim Färben der Textilien	494
A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea, Die Bestimmung des Dehydrierungsprodukts des Äthylbenzols durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig . . .	497
WIRTSCHAFTLICHE KURZBERICHTE	493
KURZBERICHTE	
T. Bota, C. Bucur, I. Drimuş, L. Stănescu, D. Săndulescu, Eine katalysierte Diels-Alder-Reaktion	503
M. Sterescu, Der Nachweis und die Bestimmung der α, ε -Diaminokapronsäure (Lysin) in Anwesenkeit von α, ε-Diaminopimelinsäure durch Papierchromatographie	503
Gh. Mandric, Der Nachweis des Äthylenglykols in der Luft	503
W. H. Unterman, Eine neue Reakton zur Bestimmung des Nistatins. . . .	504
S. Arizan, M. Sterescu, R. Simionovici, Polarograhische und papierchromatographische Untersuchung des *p*-di-(2-Chloräthyl)-Amino-*L*-Phenyl-Alanin-Chlorhydrates (Sarcolysin) und des *p*-Metoxy-*m*-di-(2-Chloräthyl-Amino-*L*-Phenyl-Alanin-Chlorhydrates (M.M.S.)	504

Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati: **Die Verarbeitung der komplexen sulfidischen Nichteisenschwermetallkonzentrate im Drehrohrofen.**

Im Aufsatz wird die verwendete Apparatur, die Arbeitsweise und die erzielten Ergebnisse der Verarbeitung einiger komplexer sulfidischer Konzentrate im Drehrohrofen beschrieben.

Das Schema, das bei der Verarbeitung dieses Kozentrates zwecks Verflüchtigung des Bleis und des Zinks verwendet wurde, umfasste folgende Arbeitsgänge: die oxydierende Wirbelschichtröstung; Pelletisierung des Röstgutes mit gemahlenem Koks; Verdampfung des Bleies und des Zinks aus dem pelletisierten Material in Drehrohrofen.

Rev. Chim. 12, 8, p. 445

D.K. 669.2/.8

A. Constantinide, F. Dragnea: **Die Herstellung von Cysteinchlorhydrat und Cysteindichlorhydrat aus 2-Merkaptothiasolin.**

Das Cysteinchlorhydrat und Cysteindichlorhydrat wurden zwecks Prüfung ihrer Strahlungsschutz-Eigenschaft hergestellt. Auf Grund von Versuchen wurden das Cysteinchlorhydrat durch Reaktion unter Rückfluss mit Salzsäure von einer dem azeotropen Gemisch entsprechenden Konzentration erzielt (20,3%,d = 1,102. Die Dauer der Reaktion betrug 60 Stunden. Die Ausbeute erreicht 82%; S.p. 64—66°C. Durch die Oxydation des Cysteinchlorhydrates mit einer 3%-igen H_2O_2-Lösung wurde das Cysteindichlorhydrat erhalten. Ausbeute 83%;S.p. 212—214°C.

Rev. Chim. 12, 8, p. 476

D.K. 547.436

C. Călin, A. Szüser, E. Ionescu: **Die Bestimmung der Dispersionseigenschaften von oberflächenaktiven Mitteln beim Färben der Textilien.**

Es wurde ein einfaches Verfahren zur Einschätzung der Wirkung von Dispergiermitteln auf die Küpenfarbstoffe ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Oxydation der Leuko-Ester der Küpenfarbstoffe in Anwesenheit der Dispergiermittel. Die durch Oxydation anfallenden Küpenfarbstoffe bilden kolloidale Farblösungen. Die Dispersionswirkung wird durch die kolorimetrische Bestimmung der filtrierten Lösungen ermittelt.

Rev. Chim. 12, 8, p. 494

D.K. 661.185:545.81

A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea: **Die Bestimmung des Dehydrierungsprodukts des Äthylbenzols durch Verteilungschromatographie Gas-flüssig.**

Die Verfasser haben ein neues Bestimmungsverfahren der in den Produkten der Dehydrierung des Äthylbenzols anwesenden Benzol-Toluol-Äthylbenzol- und Styrolgemische ausgearbeitet. Die Methode ist schnell durchführbar (17 Minuten) und von genügender Präzision und kann in der Fabrikationskontrolle Anwendung finden.

Rev. Chim. 12, 8, p. 497

D.K. 547.532/.534.16545.844.

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, L'installation de méthanol au combinat chimique „I. V. Stalin"	441
Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati, Le traitement des concentrés sulfureux complèxes de métaux non-ferreux lourds dans le four rotatif	445
A. Velniceru, Les directions de développement de l'industrie des moyens chimiques pour la protection des plantes, en R.P.R.	459
* * *, Nouvelles des unités de l'industrie chimique	473
A. Constantinide, F. Dragnea, La préparation du chlorhydrate de cistéamine et du dichlorhydrate de cistéamine à partir de la 2-mercaptothyasoline.	476
A. Mănciulescu, Problèmes théoretiques et technologiques dans la fabrication de l'urée	478
Fr. Gotthard, I. Minea, La réctification des mélanges de *n*-hexane–benzène et l'équilibre liquide-vapeur de ces mélanges.	489
CHRONIQUE	492
LABORATOIRE	
C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu, Méthode pour apprecier les propriétés dispersantes des agents actifs de surface utilisés dans la teinture des matériaux textiles.	494
A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea, L'analyse du produit de déhydrogénation de l'éthyl-benzène au moyen de la chromatographie de répartition gaz-liquide.	497
INFORMATIONS ECONOMIQUES	498
BREVES COMMUNICATIONS	
T. Bota, C. Bucur, I. Drimuş, L. Stănescu, D. Săndulescu, Une réaction Diels-Alder catalysée.	503
M. Sterescu, Identification et dosage de l'acide α, ε-diamino-capronique (lysine) en présence de l'acide α, ε-diamino-pimélique, par chromatographie sur papier.	503
Gh. Mandric, La détermination de l'éthylèneglycol dans l'air	503
W. H. Unterman, Une nouvelle réaction pour identifier la nistatine	504
S. Arizan, M. Sterescu, R. Simionovici, L'étude polarographique et chromatographique de la *p*-di-(2-chloréthyle)-amino-*L*-phénil-alanine (sarcolysine) et du chlorhydrate de *p*-metoxi-*m*-di-(2-cholréthyle)-amino-*L*-phénil-alanine (M.M.S.).	504

Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati: **Le traitement des concentrés sulfureux complèxes de métaux non-ferreux lourds dans le four rotatif.**

Dans cet article on présente les appareils requis, le mode opératoire et les résultats obtenus dans le traitement de certains concentrés sulfureux complèxes, dans le four rotatif.

Le schéma utilisé au traitement de ce concentré, en vue de la volatilisation du plomb et du zinc contenus das le matériel a compris les opérations suivantes: le grillage oxidant en couche fluidisée, pellétisation du matériel grillé melangé de coke moulu, volatilisation du plomb et du zinc contenus dans le matériel pellétisé, dans le four rotatif.

Rev. Chim. 12, 8, p. 445

C.D. 669.2/.8

A. Constantinide, F. Dragnea: **La préparation du chlorhydrate de cistéamine et du dichlorhydrate de cistéamine à partir de la 2-mercaptothyasoline.**

Le chlorhydrate de cistéamine et le dichlorhydrate de cistéamine ont été préparés en vue des recherches concernant leur action radioprotectrice. A la suite de l'expérience effectuée on a établi la réaction pour la préparation du chlorhydrate de cistéamine réalisée par reflux du mélange azeotrope (20,3%, $d = 1{,}102$) pendant 60 heures avec du HCl de concentration correspondante. Le rendement obtenu a été de 82%; le point de fusion 64—66°C.

Par l'oxidation du chlorhydrate de cistéamine au moyen d'une solution de H_2O_2 3%, on a obtenu le dichlorhydrate de cistéamine. Le rendement a été de 83%; point de fusion 212—214°C.

Rev. Chim. 12, 8, p. 476

C.D. 547.436

C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu: **Méthode pour apprecier les propriétés dispersantes des agents actifs de surface utilisés pour la teinture des materiaux textiles.**

On a élaboré une méthode simple pour evaluer l'éfficacité des agents dispersants pour les colorants de cuve. La méthode est basée sur l'oxidation des ésters leuco des colorants de cuve en présence des agents dispersants. Les colorants résultés par oxidation forment des solution colloïdalles coloriées. L'éffet de dispersion est déterminé par colorimétrie des solutions préalablement filtrées.

Rev. Chim. 12, 8, p. 494

C.D. 661.185:545.81

A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea: **L'analyse du produit de déhydrogénation de l'éthyl-benzène au moyen de la chromatographie de répartition gaz-liquide.**

Les auteurs ont élaboré une méthode d'analyse des mélanges de benzène, toluène, éthyl-benzène et styrène, qui apparaissent dans les produits de déhydrogénation de l'éthyl-benzène. Cette méthode este rapide (17 minutes) et suffisament précise pour être utilisée dans le contrôle du procès.

Rev. Chim. 12, 8, p. 497

C.D. 547.532/.534.1:545.844

CONTENTS

	Fag.
* * *, The methanol plant at the chemical work „I. V. Stalin"	441
Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati, Processing of the sulphurous complex concentrates of heavy non ferrous metals in rotating furnaces.	445
A. Velniceru, Outlook on the developement of the industry of plant protection chemicals in the R.P.R. (I)	459
* * *, News from the chemical industry units	473
A. Constantinide, F. Dragnea, The preparation of cysteamine chlorhydrate and the cysteamine dichlorhydrate from 2-mercaptothiazoline	476
A. Mănduțescu, Theoretical and technological problems connected with urea production	478
F. Gotthard, I. Minea, The rectification of the *n*-hexane–benzene mixtures and the liquid-vapour equilibrium of these mixtures	489
CHRONICLE.	492
LABORATORY	
C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu, Methods of estimating the dispersing properties of the surface active agents used in dyeing textile materials	494
A. Pop, M. Barbul, C. Beschea, The analysis of the dehydrogenation product of ethylbenzene by means of gas-liquid partition chromatography	497
ECONOMIC NEWS	498
BRIEF INFORMATIONS	
T. Bota, C. Bucur, I. Drimuș, L. Stănescu, D. Săndulescu, A catalysed Diels-Alder reaction	503
M. Sterescu, Identification and determination of the α, ε-diamyno-caproic acid (lysine) in the presence of the α, ε-diamyno-pimelic acid by means of paper chromatography	503
G. Mandric, Determining the ethylengiycol in the air	503
W. H. Unterman, A new reaction for nistatine identification	504
S. Arizan, M. Sterescu, R. Simionovici, The polarographic and paper chromatographic study of *p*-di-(2-chlor-ethyl)-amino-*L*-phenyl-alanine (sarcolisine) hydrocloride and of the *p*-metoxi-*m*-di-(2-chlor-ethyl)-amino-*L*-phenyl-alanine (M.M.S.) hydrochloride	504

Fl. Olaru, L. Grigore, M. Petrescu, V. Mavromati: **Processing of the sulphurous complex concentrates of heavy non ferrous metals in rotating furnaces.**

This paper shows the apparatus and working method used and the results obtained in processing some complex sulphurous concentrates in the rotating furnace.

The scheme used in processing this concentrate to ensure the volatilization of lead and zinc from the material involved the following operations : oxidative roasting in fluidized layer : volatilization of lead and zinc from the pelletized material in a rotating furnace.

Rev. Chim. 12, 8, p. 445

D.C. 669.2/.8

A. Constantinide, F. Dragnea: **The preparation of the cysteamine chlorhydrate and of cysteamine dichlorhydrate from 2-mercaptothyazoline.**

The cysteamine chlorhydrate and the cysteamine dichlorhydrate have been prepared in order to the tested for their radioprotective action.

Following tests carried out the preparation reaction of cysteamine chlorhydrate has been achieved by 60-hour refluxing with HCl of a concentration corresponding to the azeotropical mixture (20,3 %, d = 1,102) ; yield 82 %, m.p. 64—66°C.

By oxidation of the cysteamine chlorhydrate with a 3% H_2O_2 solution the authors obtained the cysteamine dichlorhydrate ; yield 83%; m.p. 212—214°C.

Rev. Chim. 12, 8, p. 476

D.C. 547.436

C. Călin, A. Süszer, E. Ionescu: **Methods of estimating the dispersing properties of surface active agents used in dyeing textile materials.**

An easy method has been found for estimating the effectiveness of dispersion agents on dyestuffs. This method is based on the oxidation of the leuco esthers of the dyestuff in the presence of dispersion agents.

The dyestuffs resulting from oxidation form coloured colloidal solutions. The dispersion effect is determined colorimetrically in the filtered solutions.

Rev. Chim. 12, 8, p. 494

D.C. 661.185:545.81

A. Pop, M. Barbul, C. Beschea: **The analysis of the dehydrogenation product of ethylbenzene by means of gas-liquid partition chromatography.**

The authors worked out an analysis method of benzene, toluene, ethylbenzene and stirene mixtures which occur in the dehydrogenation products of ethylbenzene. The method being rapid (17 min) and sufficiently accurate can be used for process-control.

Rev. Chim. 12, 8, p. 497

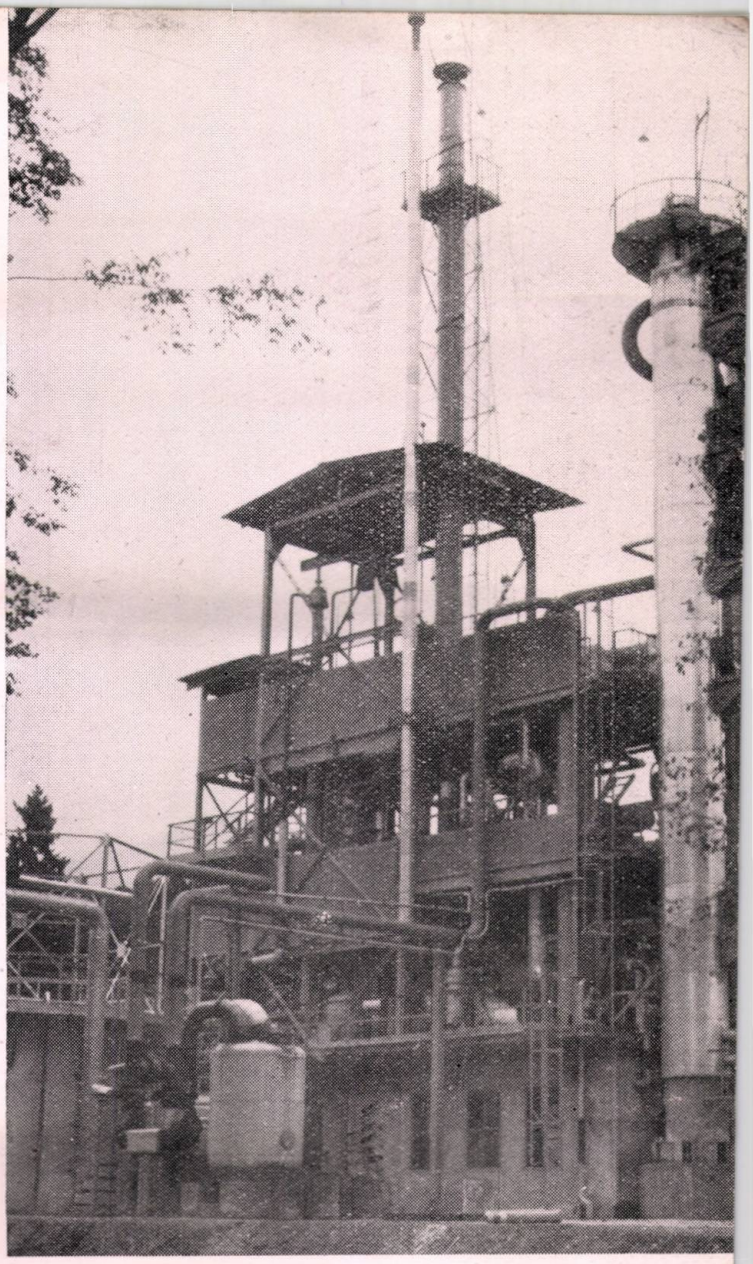
D.C. 547.532/.534.1:545.844

noi instalații

SECȚIA DE

METANOL

DE LA COMBINATUL CHIMIC „I. V. STALIN"



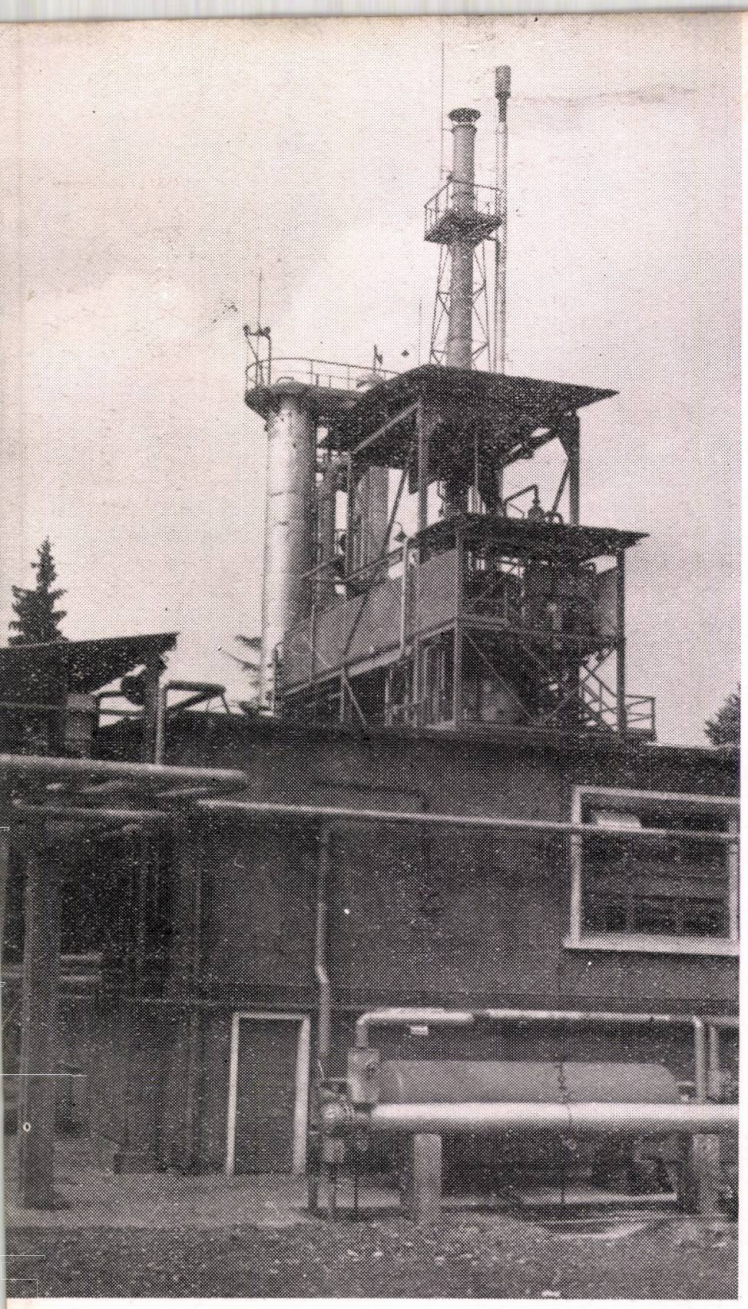
Pentru producția de materiale plastice și rășini sintetice este prevăzută pînă în anul 1965 o creștere de peste 14 ori în comparație cu anul 1959. Această dinamică a impus, printre alte măsuri, asigurarea acestei ramuri industriale cu o bază de materii prime corespunzătoare atît din punct de vedere cantitativ cît și din punct de vedere calitativ.

Printre materiile prime necesare industriei rășinilor sintetice figurează și formaldehida, care se obține prin oxidarea catalitică a metanolului. Cantități sporite de metanol sînt necesare și pentru alte ramuri ale industriei de sinteză organică, unde este utilizat ca solvent și ca materie primă pentru producerea unei variate game de produse intermediare.

Fabricarea metanolului prin distilarea lemnului este limitată de necesarul în celelalte produse care rezultă din aplicarea acestui procedeu ; din punct de vedere economic, această metodă este mai puțin rentabilă, în comparație cu posibilitățile pe care le oferă chimia modernă pentru a obține aceleași produse prin sinteză. Din aceste motive, creșterea capacității de producție a metanolului s-a realizat printr-o nouă instalație, construită la combinatul chimic „I. V. Stalin" prin sinteză, din oxid de carbon și hidrogen, conform reacției :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH\ ;\ \Delta H = -21{,}66\ \text{kcal} \quad (1)$$

Pentru obținerea gazului de sinteză folosind ca materie primă gazul metan există în țara noastră o bogată experiență ; sinteza amoniacului pe această cale a fost realizată la Uzinele Chimice Tîrnăveni. Datorită acestei experiențe, precum și rezervelor de gaz metan de înaltă puritate de care dispune țara noastră, instalația de metanol recent construită a fost amplasată în cadrul unui combinat modern de îngrășăminte azotoase care folosește ca materie primă gazele naturale din



bazinul Transilvaniei ; aceste gaze se găsesc la presiuni înalte şi pot fi transportate pe distanţe de sute de kilometri fără a fi necesară vreo comprimare suplimentară.

Instalaţia pentru fabricarea metanolului de la combinatul chimic „I. V. Stalin" cuprinde următoarele secţii :

— obţinerea gazului de sinteză prin conversia metanului şi purificarea acestuia ;

— obţinerea metanolului brut din gaz de sinteză cu ajutorul catalizatorilor ;

— purificarea metanolului brut obţinut.

Pentru obţinerea gazului de sinteză, metanul reacţionează cu vapori de apă, conform ecuaţiilor :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 ; \Delta H = 49{,}3 \text{ kcal} ; \quad (2)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2 ; \Delta H = 38{,}7 \text{ kcal} . \quad (3)$$

Pe măsură ce temperatura creşte, conversia amestecului devine mai completă, deoarece reacţia (2) se deplasează spre dreapta. Reacţia (3), care în cazul sintezei metanolului nu este dorită, predomină dacă în amestec se introduce o cantitate prea mare de vapori de apă.

Întrucît procesul de obţinere a gazului de sinteză pe această cale necesită un consum relativ mare de calorii — reacţiile (2) şi (3) fiind endoterme — pentru conversia gazului metan în noua instalaţie de metanol a fost folosit un procedeu modern de conversie, exoterm, în care metanul este amestecat cu vapori de apă şi oxigen. Conversia are loc în prezenţă de catalizatori pe bază de nichel depus pe un suport refractar, la presiunea de 14 at, proporţia de oxigen din amestec fiind astfel calculată încît căldura de reacţie rezultată din ecuaţia :

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 ; \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal} \quad (4)$$

să acopere necesarul de calorii cerut de ecuaţia (2). Rolul specific al catalizatorului folosit în acest procedeu este de a mări vitezele de reacţie ale reacţiei endoterme (3), astfel încît aceasta să aibă loc simultan cu reacţia exotermă de oxidare (4). Întrucît în timpul conversiei o parte din metan se oxidează complet, conform reacţiei :

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \text{ (vap.)} ; \quad \Delta H = -191{,}8 \text{ kcal}, \quad (5)$$

gazele rezultate prin conversie conţin şi bioxid de carbon, care trebuie eliminat.

Eliminarea bioxidului de carbon se face printr-un procedeu modern, care constă în absorbţia acestuia într-o soluţie de 20% carbonat de potasiu, la presiunea de 12 at şi temperatura de 92—94°C. Absorbţia are loc într-o coloană bine izolată, în care gazele circulă în contracurent cu soluţia de carbonat de potasiu. Căldura care se degajă la absorbţia bioxidului de carbon ridică temperatura soluţiei la 95—127°C, în funcţie de concentraţia gazelor în bioxid de carbon.

După absorbţie, soluţia de carbonat de potasiu saturată cu bioxid de carbon este trecută într-o coloană de desorbţie, de asemenea bine izolată termic, unde — prin reducerea presiunii pînă la o presiune apropiată de cea atmosferică — soluţia de carbonat de potasiu fierbinte degajă bioxidul de carbon absorbit ; se obţine un bioxid de carbon cu o concentraţie de 98%, potrivit pentru sinteza ureei.

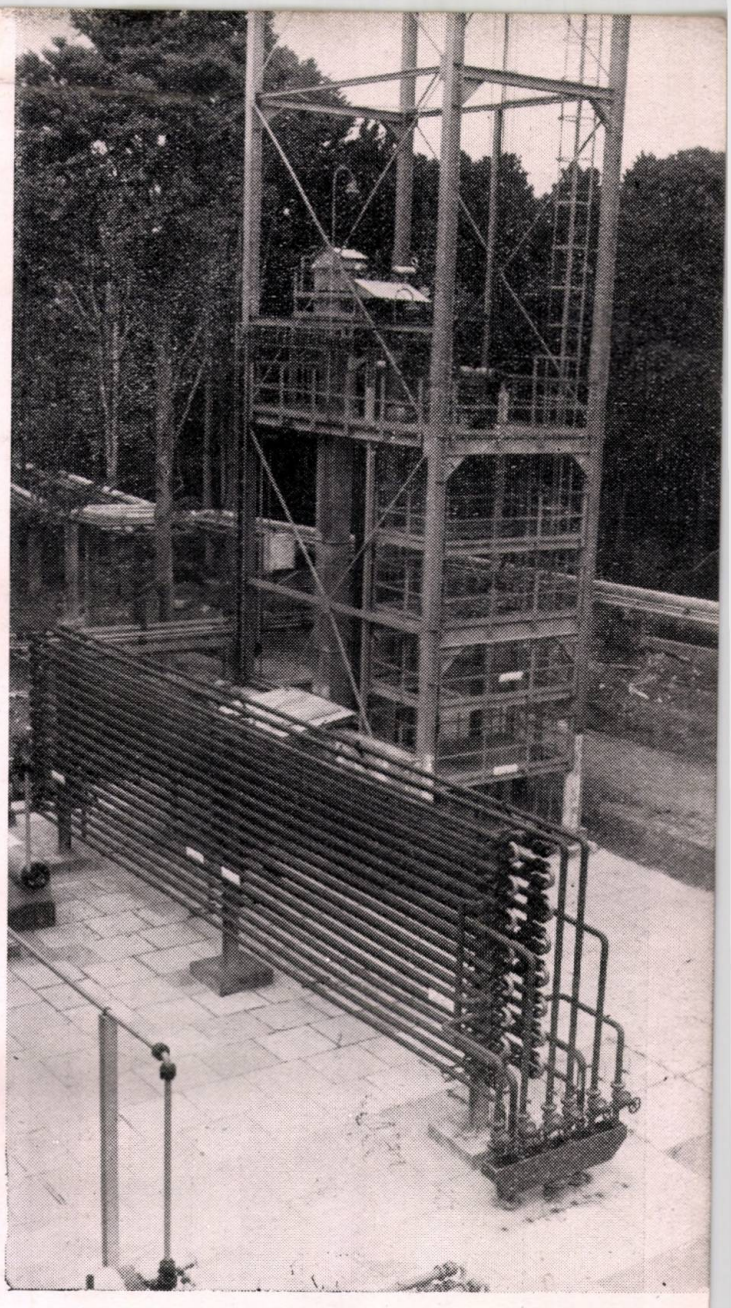
Datorită faptului că atît absorbţia cît şi desorbţia bioxidului de carbon decurg aproape la aceeaşi temperatură, acest procedeu realizează o economie importantă de vapori de apă.

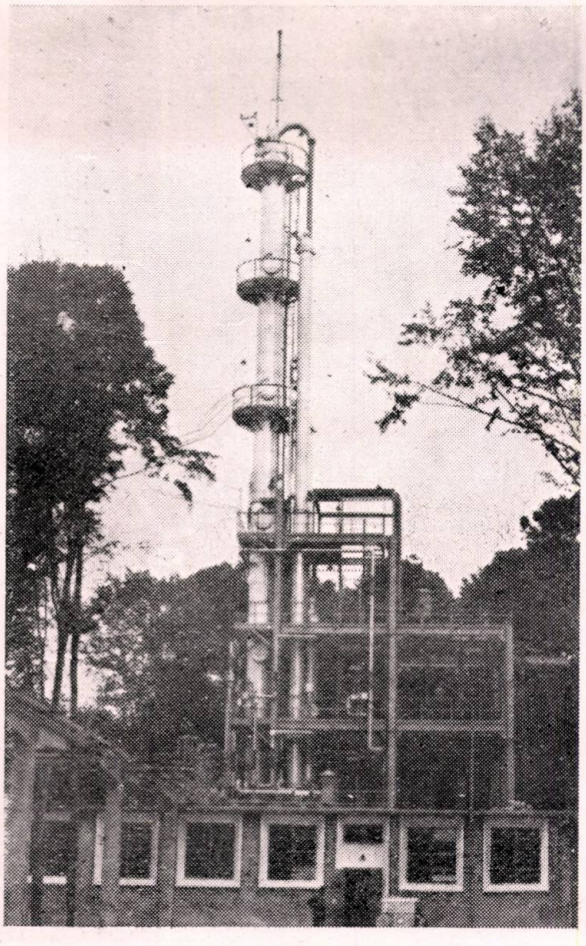
După eliminarea bioxidului de carbon se obţine un gaz de sinteză care conţine oxid de carbon şi hidrogen în raportul $CO : H_2 = 1 : 2{,}3$. Acest amestec este comprimat cu ajutorul unor compresoare verticale pînă la presiunea de 325 at şi apoi trimis în coloana de sinteză în care are loc, în prezenţă de cataliza-

tori, formarea metanolului, conform ecuației (1), la temperatura de 400°C.

Înainte de a fi introdus în coloana de sinteză, amestecul de oxid de carbon și hidrogen este preîncălzit într-un schimbător de căldură care funcționează în contracurent cu amestecul gazos care iese din coloana de sinteză. Prin aceasta, temperatura amestecului de oxid de carbon și hidrogen crește la o temperatură cît mai apropiată de cea necesară sintezei. Datorită exotermicității reacției de formare a metanolului, menținerea temperaturii în coloană se realizează prin introducerea de gaz de sinteză rece la diferite nivele ale coloanei, cu ajutorul unui dispozitiv de reglare automat. La ieșirea din coloana de sinteză, după ce trec prin schimbătorul de căldură — unde cedează o parte din energia lor calorică amestecului de oxid de carbon și hidrogen — gazele calde de reacție sînt răcite pentru separarea produselor lichide. Acestea sînt apoi supuse unei detente, pentru separarea componenților gazoși dizolvați sau antrenați mecanic.

Metanolul brut rezultat este purificat prin distilare, pentru eliminarea eterului dimetilic și a alcoolilor superiori ; se obține metanol cu





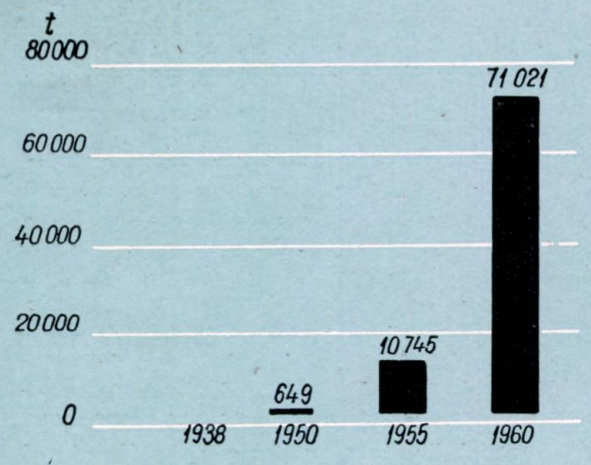
puritatea 99,8%, corespunzător fabricării formaldehidei.

Pentru a se evita — atît în instalațiile de conversie a metanolului, cît și în schimbătorul de căldură, montate înaintea coloanei de sinteză — formarea pentacarbonilului de fier prin acțiunea oxidului de carbon asupra fierului — ceea ce ar provoca uzura instalației și ar face imposibilă oxidarea catalitică a metanolului la formaldehidă — întreaga instalație este confecționată din oțeluri speciale.

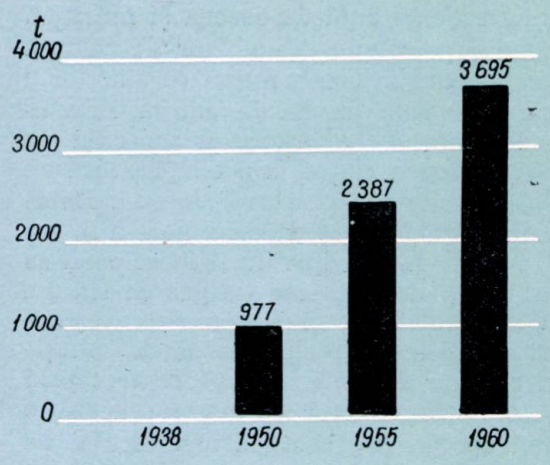
Instalația de sinteză a metanolului de la combinatul chimic „I. V. Stalin“ este automatizată. Aceasta permite asigurarea unui regim optim de funcționare și necesită un număr foarte redus de muncitori, avînd o pregătire profesională corespunzătoare.

Atît prin tehnologia de fabricație cît și prin modul de conducere a instalației, aceasta se situează printre cele mai moderne instalații de producere a metanolului.

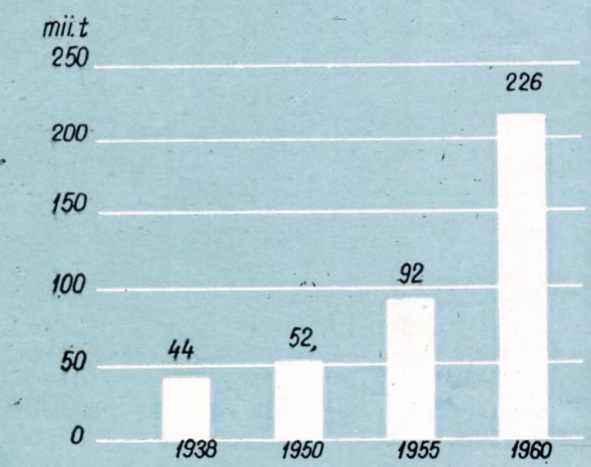
DINAMICA PRODUCȚIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE



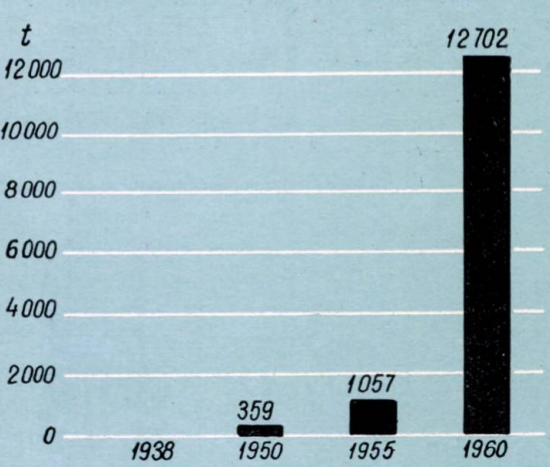
DINAMICA PRODUCȚIEI DE COLORANȚI ORGANICI



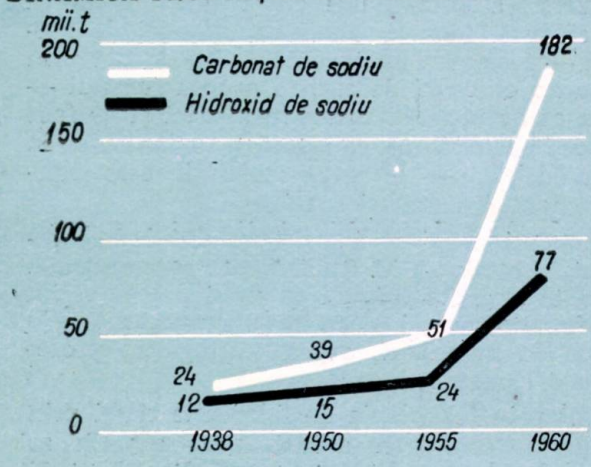
DINAMICA PRODUCȚIEI DE ACID SULFURIC



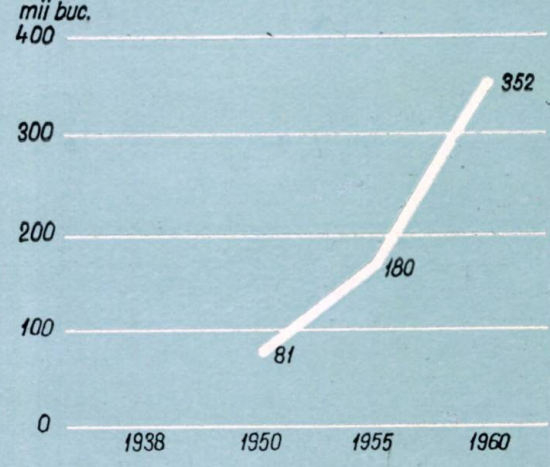
DINAMICA PRODUCȚIEI DE MATERIALE PLASTICE ȘI RĂȘINI



DINAMICA PRODUCȚIEI DE HIDROXID DE SODIU
DINAMICA PRODUCȚIEI DE CARBONAT DE SODIU



DINAMICA PRODUCȚIEI DE ANVELOPE,



Ch. 257

PRELUCRAREA CONCENTRATELOR SULFUROASE COMPLEXE DE METALE NEFEROASE GRELE ÎN CUPTOR ROTATIV

Ing. Fl. Olaru, ing. Livia Grigore, ing. Maria Petrescu şi ing. V. Mavromati

Valorificarea minereurilor fin concrescute este o problemă actuală de mare importanţă, atît pentru ţara noastră, cît şi pentru alte ţări ; cererea mereu crescîndă de metale neferoase impune prelucrarea minereurilor de calitate mai scăzută, cu conţinut mai redus de metale utile. Pentru ţara noastră, avînd în vedere rezerva importantă de care dispunem, dinamica de dezvoltare a producţiei de metale neferoase din următorii 10—15 ani şi faptul că prin valorificarea raţională a acestora se poate crea o bază însemnată de minereu de fier pentru industria siderurgică, valorificarea acestor minereuri se impune ca o necesitate.

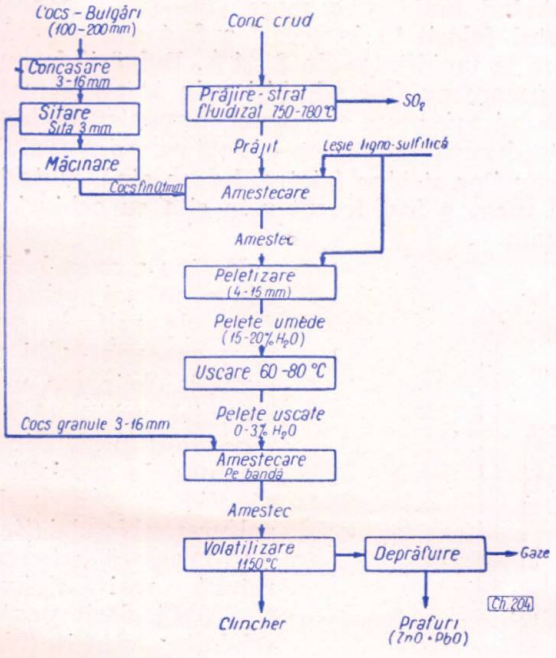


Fig. 1. Schema de prelucrare a concentratelor sulfuroase complexe prin procedeul Wältz.

Studierea valorificării concentratelor colective provenite din minereuri fin concrescute a fost necesară deoarece conţinutul în metale utile (Pb, Cu, Zn) nu a permis o prelucrare economică conform uneia dintre metodele clasice folosite în prezent pentru plumb, cupru sau zinc. Prelucrarea concentratului în vederea valorificării elementelor utile a fost realizată astfel : concentratul crud a fost supus prăjirii oxidante în strat fluidizat pentru obţinerea unui material prăjit cît mai bine desulfurat şi a gazelor cu un conţinut în SO_2 mai mare de 5%, pentru a putea fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.

Materialul prăjit a fost amestecat în anumite proporţii cu cărbune praf şi supus peletizării ; ca liant a fost folosită o soluţie diluată de leşie lignosulfitică.

După uscare, materialul peletizat a fost amestecat cu cocs concasat şi supus volatilizării în cuptor rotativ, în scopul separării zincului şi plumbului sub formă de prafuri, iar a cuprului, fierului şi metalelor preţioase sub formă de clincher. Schema tehnologică folosită în încercări a fost cea indicată în figura 1.

Materia primă folosită

Materialul folosit în încercări a fost un concentrat Pb+Cu+Zn provenit din flotarea colectivă cu depresarea piritei a unui minereu complex compact. Compoziţia chimică a concentratului este menţionată în tabela 1.

Fineţea concentratului a fost foarte avansată ; aceasta rezultă din analiza granulometrică sintetizată în tabela 2.

A. Prăjirea în strat fluidizat

Descrierea instalaţiei

Prăjirea concentratului a fost efectuată într-o instalaţie cu următoarele caracteristici :

Tabela 1

Denumirea concentratului	Compoziţia chimică, %									g/t	
	Pb	Cu	Zn	Fe	S	As	Sb	SiO_2	Ge	Au	Ag
Concentrat complex Pb + Cu + Zn	7,06	1,28	10,75	33,33	36,10	0,74	0,34	2,50	—	2,5	360,4

Tabela 2

Sita ochiuri, mm	+ 0,25	— 0,25 + 0,12	— 0,12 + 0,09	— 0,09 + 0,075	—0,075+0,06	— 0,06
%	2,6	2,6	1	4,8	19	70

a) Cuptorul de prăjire înalt de 2,8 m, de formă cilindrică, cu diametrul exterior de 700 mm, confecționat din tablă de oțel de 2 mm.

Pe porțiunea stratului fluidizat, cuptorul a fost căptușit cu cărămizi de magnezită, iar deasupra stratului cu cărămizi de șamotă groasă de 140 mm; a fost lăsat un spațiu util cu diametrul de 420 mm.

Repartizarea uniformă a aerului în strat a fost realizată cu ajutorul unei plăci de oțel refractar perforate, cu găuri de 2 mm diametru și suprafață activă de 2%. Cuptorul dispunea de un alimentator cu melc, situat la 950 mm deasupra plăcii perforate. Dispuse diametral opus alimentării existau trei orificii de evacuare (preaplin), situate la înălțimi diferite: 250, 650 și 1 100 mm deasupra plăcii perforate. Pentru amorsarea reacției de prăjire, cuptorul dispunea de un arzător cu gaz metan, situat la 320 mm deasupra vetrei cuptorului.

Pentru controlul procesului de prăjire, cuptorul era dotat cu:

— două orificii pentru introducerea pirometrelor în strat și deasupra stratului;

— două prize pentru măsurarea presiunii în camera de aer și deasupra stratului fluidizat;

— un orificiu pentru introducerea apei, în scopul răcirii materialului în strat după necesități.

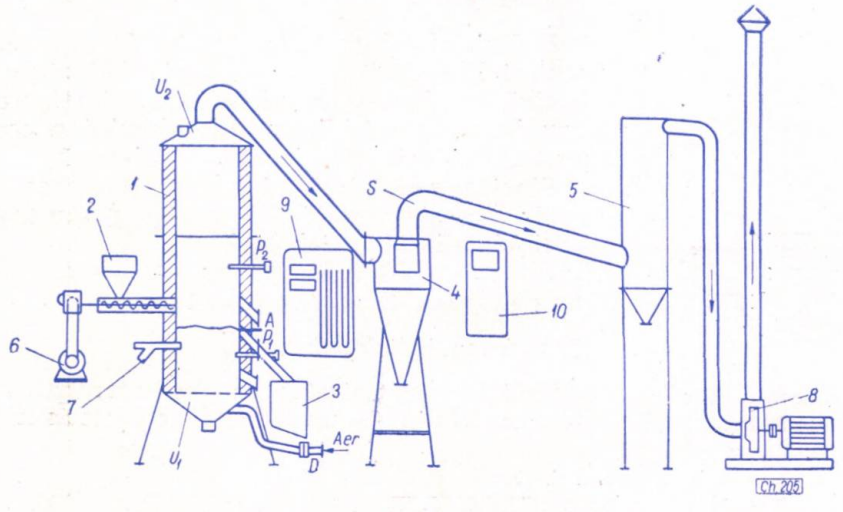


Fig. 2. Schema instalației experimentale de prăjire în strat fluidizat:

1 — cuptor prăjire; *2* — sistem de încărcare (șnec); *3* — preaplin; *4* — ciclon; *5* — cameră de desprăfuire; *6* — electromotor; *7* — arzător auxiliar (gaze); *8* — ventilator; *9* — tabloul central; *10* — aparat dozare SO_2; U_1 și U_2 — prize pentru manometre; *D* — diagramă pentru măsurat debit aer; P_1 și P_2 — pirometre; *A* — răcire cu apă; *S* — priză de gaze.

b) Un ciclon pentru separarea prafului antrenat cu gazele: diametrul de 520 mm, înălțimea de 1 200 mm; conducta de intrare 250 × 100 mm și diametrul conductei de ieșire 320 mm;

— o cameră de desprăfuire cu diametrul de 310 mm, înălțimea 2 100 mm, conducta de intrare 200 × 100 mm și cea de ieșire 200 × 100 mm.

c) Un ventilator pentru evacuarea gazelor la coș, care realiza o depresiune de 10—20 mm col. apă la partea superioară a cuptorului, avînd un motor de 1,7 kW cu turația de 1 420 rot/min și debitul de ~ 200 m^3/h.

Ca accesorii, instalația dispunea de un tablou cu aparatele pentru măsurarea temperaturilor, presiunilor, debitului de aer alimentat și de un aparat pentru înregistrarea automată a concentrației în SO_2 a gazelor.

În exterior, pe toată înălțimea sa, cuptorul a fost izolat cu un strat de 100 mm vată de sticlă. Schema instalației experimentale folosite în încercările de prăjire a concentratului este reprezentată în figura 2.

Condiții de lucru

Avînd umiditatea mare (10—12%), concentratul folosit în încercări a fost supus uscării pînă la umiditatea de 3—4%. Bulgării formați la uscare au fost zdrobiți prin trecerea materialului printr-un colergang, iar pentru evitarea introducerii în cuptor o dată cu concentratul a corpurilor străine (pietre, lemne etc.), materialul uscat a fost trecut prin sita cu ochiuri de 3 mm.

Pentru a avea la distilare cît mai puțin zinc fixat de sulf, la prăjirea concentratului s-a urmărit obținerea unui material prăjit cît mai bine desulfurat. Din literatura de specialitate să știe că pentru desulfurarea blendei (ZnS) este necesară o temperatură mai ridicată (> 780°C) decît pentru celelalte sulfuri (PbS, $CuFeS_2$, FeS_2); deci, lucrînd cu temperaturi ridicate la prăjire se putea obține un material bine desulfurat. Datorită însă faptului că materialul conținea și galenă (PbS), compus ușor fuzibil, care la tempeaturi > 720°C se aglomerează, a fost necesară o serie de încercări de prăjire, pe perioade mai îndelungate de timp, în care, variind temperatura de lucru, debitul de alimentare și excesul de aer, să se ajungă la o desulfurare cît mai avansată a materialului, fără deranjarea procesului pră-

Tabela 3

CARACTERISTICILE DE LUCRU LA PRĂJIREA ÎN STRAT FLUIDIZAT A CONCENTRATELOR COMPLEXE

Nr. crt.	Caracteristici	Unitate de măsură	Perioada I					Perioada a II-a					Perioada a III-a				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	Tmperatura în strat	°C	740	740	740	740	740	750	750	750	750	750	780	780	780	780	780
2	Temperatura deasupra stratului	°C	760	760	760	760	760	810	810	810	810	810	850	850	850	850	850
3	Productivitatea cuptorului	t/m²x24h	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	4,5	4,5	4,5	4.5	4,5
4	Conținut de S în material	%	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19	36,19
5	Debit de aer suflat	m³/h	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	84	84	84	84	64
6	Exces de aer	%	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	15	15	15	15	15
7	Viteza gazelor în cuptor	m/s	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
8	Material evacuat preaplin	%	14	14	14	14	14	20,5	20,4	20,9	19,65	19,00	17,25	17,5	18,55	18,3	19,5
9	Material evacuat ciclon*	%	85,6	85,6	85,6	85,6	85,6	76	73,4	72,7	75,5	75	78	77,1	76,2	76,9	74,4
10	Conținut S																
	prăjit $\begin{cases} St \\ SSO_4 \end{cases}$	%	4	4	4	4	4	3,26	3,3	3,2	3,26	3,4	2,18	2,04	1,79	2,90	2,01
	preaplin $\begin{cases} SO_4 \\ St \end{cases}$	%	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,14	3,1	3,14	3,14	3,2	1,44	1,90	1,55	2,08	1,68
	Conținut S	%	6,09	6,03	6,77	5,94	5,94	4,38	3,68	3,68	4,39	3,33	2,81	3,56	2,58	2,67	3,77
11	prăjit ciclon $\{ SSO_4$	%	1,56	1,54	1,71	1,54	1,55	1,06	1,78	1,84	1,13	1,47	1,52	2,03	2,28	1,63	1,41
12	Conținut SO_2 în gaze	%	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7	8	8	8	8	8
13	Înălțimea stratului	mm	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650

* Cantitățile au fost raportate la materialul colectat în preaplin + ciclon luat ca 100 %.

jirii. Rezultatele obținute la prăjirea în strat fluidizat a concentratului, în condiții diferite de lucru, sînt menționate în tabela 3.

Din analiza datelor cuprinse în tabela 3 rezultă că pentru obținerea unui material prăjit cît mai bine desulfurat este necesar să se lucreze cu o temperatură a materialului în strat de 780°C la productivitatea de 4,5 t/m²/24 h și un exces de aer de 15% (tabela 3, perioada de încercări III). În aceste condiții se obține un material prăjit cu 2,3—3,7% sulf total și gaze cu 7—8% SO_2.

În condițiile stabilite ca optime au fost prăjite ~ 25 t concentrat, în vederea prelucrării prin volatilizare în cuptorul rotativ. Prăjirea a fost efectuată cu o înălțime a stratului de material de 650 mm, presiunea aerului sub strat fiind de 350—380 mm col. apă.

În procesul prăjirii, materialul rezultat se repartizează în felul următor :

Intrate	kg	%	Ieșite	kg	%
Concentrat crud	3 067	100	Prăjit preaplin	450	17
			Prăjit ciclon	2 020	75
			Prăjit cameră desprăfuire	96	4
			Praf ventilator coș	55	2
			Praf antrenat cu gazele	60	2
			Total	2 681	100

Din analiza cantităților de material rezultat la prăjire față de concentratul crud introdus se constată următoarele :

1. Randamentul în material prăjit a fost de 87,3% (față de 82% rezultat din calcul).

2. Materialul prăjit obținut se repartizează astfel :

— prăjit colectat în preaplin	17%
— prăjit colectat în ciclon	75%
— prăjit colectat în camera de desprăfuire	4%
— prăjit colectat în conducte	2%*)
— praf plecat cu gazele	2%*)

Compoziția chimică și granulometrică a materialelor prăjite obținute este arătată în tabelele 4 și 5.

Din analiza compoziției chimice a produselor obținute la prăjire (tabela 4) se observă că concentrația în plumb și zinc a prafurilor este cu atît mai mare cu cît locul de colectare a acestora este mai departe de cuptor, în timp ce cuprul, argintul și aurul se găsesc cam în aceleași proporții în toate prafurile colectate. De asemenea, se observă o creștere a cantității de sulf total pe măsura depărtării prafurilor de cuptor, ca urmare a antrenării cu viteze mari a prafurilor foarte fine din cuptor,

*) Calculul cantității de praf pierdut cu gazele pe coș s-a făcut ținînd seamă de cantitatea de gaze plecată pe coș și de conținutul în praf al gazelor (6 g/Nm³).

Tabela 4

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A PRODUSELOR PRĂJIRII

Nr. crt.	Denumirea produselor	Elemente, %												
		Cu	Pb	Zn	Fe	S_t	S_{SO_4}	As	Sb	Bi	SiO_2	Al_2O_3	Ge	Au g/t	Ag g/t
1	Prăjit preaplin	1,16	8,10	7,74	33,1	3,26	2,74	1,71	0,37	—	4,20	2,54	lipsă	3,3	812,9
2	Prăjit ciclon	1,53	6,69	13,00	42,8	3,55	1,66	0,31	1,63	0,08	2,74	2,43	lipsă	6,0	524,6
3	Prăjit cameră	1,15	12,67	14,78	29,17	10,26	6,10	1,26	1,64	—	—	—	lipsă	2,5	447,8
4	Prăjit ventilator și coș	0,90	15,69	14,43	22,54	11,30	8,93	1,99	1,03	—	—	—	lipsă	3,1	689,9

Tabela 5

COMPOZIȚIA GRANULOMETRICĂ A PRODUSELOR PRĂJIRII, %

Nr. crt.	Denumirea materialului	Dimensiunea sitelor, mm									
		+ 1,5	−1,5 + 1,0	−1 + 0,75	0,75+0,6	−0,6+0,5	−0,5+0,25	−0,25+0,12	-0,12+0,075	−0,075+0,06	+0,06
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Prăjit preaplin	6,5	4,75	6,5	2,25	4,5	75	—	—	—	—
2	Prăjit ciclon	—	—	—	—	—	0,5	5	8,5	5	81
3	Prăjit cameră	—	—	—	—	—	10	3	—	—	87
4	Prăjit ventilator și coș	—	—	—	—	—	24	7	—	—	69

înainte ca acestea să poată fi suficient desulfurate.

Comparînd compoziția granulometrică a materialului prăjit (tabela 5) cu cea a materialului crud (tabela 2) se constată o ușoară creștere a granulației materialului în timpul prăjirii. Analiza rațională a fost efectuată numai pentru materialul prăjit ciclon, care constituie cea mai mare parte din totalul de material prăjit (75%).

Greutățile specifice (aparente și reale) și unghiurile de taluz ale materialelor prăjite sînt indicate în tabela 6.

Tabela 6

Nr crt.	Material prăjit	Greutatea specifică, t/m³			Unghiul de taluz (față de orizontală)
		aparentă		reală	
		netasat	tasat		
1	Prăjit preaplin	1,18	1,94	—	25°
2	Prăjit ciclon	1,32	1,64	4,59	30°
3	Prăjit cameră desprăfuire	0,90	1,14	4,14	32
4	Prăjit ventilator și coș	0,88	1,18	4,24	34°

În general, prafurile colectate în ventilator și coș cu unghiul de taluz 34° prezintă fenomenul de aderență față de pereții metalici orizontali sau de mică înclinație. La transport se comportă mai dificil prăjitul ciclon care curge ușor prin orice neetanșeitate a vagonetului.

Analiza gazelor evacuate la coș a arătat un conținut în SO_2 de 7—8% (din care 0,1—1% SO_3) și un conținut în praf de 6 g/Nm³.

Bilanțul metalic la prăjire este redat în tabela 7.

Din analiza acestor date se desprind următoarele :

1. Bilanțul metalic la Cu, Pb și Zn se încheie în proporție de 95,7%—99,6% (rîndul 11, coloanele 4, 6 și 8).

2. Bilanțul de Fe, Au și Ag se încheie în proporție de peste 100% din cauza erorilor de analiză și luare a probelor (rîndul 11, coloanele 10, 32 și 34).

3. Sulful total rămas legat în materialul prăjit față de sulful inițial este de ~ 10% (rîndul 11, coloana 12).

B. Pregătirea șarjei pentru volatilizare

Din încercările preliminare de volatilizare efectuate anterior a rezultat necesitatea utilizării unui exces de cărbune reducător față de cel stoechiometric. De asemenea, a rezultat necesitatea ca o parte din cărbune să fie introdus sub formă de granule, în timp ce restul se amestecă (după măcinarea la finețea materialului prăjit) cu acesta și se peletizează.

Materialul prăjit rezultat la cuptorul de prăjire în strat fluidizat, cu granulație foarte înaintată (tabela 5) pentru a putea fi supus volatilizării în cuptor rotativ (în scopul volatilizării Zn și Pb fără ca materialul să fie antrenat cu gazele în afară de cuptor înainte de distilare) a fost peletizat la dimensiuni cuprinse între 4—15 mm. Ca agent reducător a fost folosit cocsul. Peletizarea a fost făcută împreună cu cocs măcinat (9—17%), utilizîndu-se ca liant leșia lignosulfitică.

Cantitatea de cocs adăugată în șarja supusă peletizării a fost stabilită în funcție de conținutul în Pb, Zn și Fe al prăjitului, conform calculului stoechiometric bazat pe reacțiile :

$$MeO + C \rightarrow Me + CO$$

$$3Fe_2O_3 + C \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO$$

Tabela 7

BILANȚ DE MATERIALE LA PRĂJIREA ÎN STRAT FLUIDIZAT

Nr. crt.	Denumirea materialului	Cantitate, kg	Elemente													
			Cu		Pb		Zn		Fe		S		As		Sb	
			%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
	Materiale intrate															
1	Concentrat uscat	3 067	1,28	39,3	7,06	216,4	10,75	330	33,33	1 020	36,10	1 110	0,74	22,7	0,34	10,42
2	Aer	12 980	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	Total	16 047		39,3		216,4		330		1 020		1 110		22,7		10,42
	Materiale ieșite															
4	Prăjit preaplin	450	1,16	5,2	8,10	36,50	7,74	34,80	33,10	149,00	3,26	14,60	1,71	7,69	0,37	1,67
5	Prăjit ciclon	2 020	1,53	30,9	6,69	135,00	13,00	263,00	42,80	867,00	3,55	71,70	0,31	6,26	—	—
6	Prăjit cameră	96	1,15	1,11	12,67	12,15	14,78	14,15	29,12	28 00	10,26	9,86	1,26	1,21	1,64	1,57
7	Prăjit ventilator + coș	55	0,90	0,49	15,69	8,63	14,43	7,95	22,54	12,40	11,29	6,20	1,99	1,09	1,03	0,56
8	Gaze	13 366	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Prafuri antrenate	60	0,90	0,54	25,00	15,00	14,43	8,67	18,00	10,80	12,00	7,20	2,50	1,50	—	—
												în prăjit		17,75	—	—
10	Total	16 047		38,25		207,38		328,57		1 667,20		109,56				
11	Elemente ieșite față de intrate	100		97,30		95,70		99,60		104,00		9,87		78,20		
												în gaze				
												1 000,44				

(*continuare*)

Elemente																	
Bi		SiO_2		Al_2O_3		Ge		O_2		N_2		SO_2		Au		Ag	
%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Materiale intrate																	
—	—	2,50	76,6	—	—	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	0,00025	0,00767	0,036	1,104
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 980	77	10 000	—	—	—	—	—	—
—	—		76,6		—		lipsă		2 980		10 000		—		0,00767		1,104
Materiale ieșite																	
—	—	4,20	18,9	2,54	11,45	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	0,00033	0,00148	0,0813	0,366
0,08	0,162	2,74	55,3	—	—	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	0,0006	0,012	0,0523	1,058
—	—	—	—	—	—	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	0,00025	0,00024	0,0447	0,0428
—	—	—	—	—	—	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	0,00031	0,00017	0,069	0,038
—	—	—	—	—	—	lipsă	lipsă	10,8	1 403	74,8	10 000	14,4	2 000	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	lipsă	lipsă	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,162		74,2		11,45	lipsă	lipsă		liber 1 403		10 000		2 000		0,01389		1,5048
			96,8						47,2 în SO_2 1 000 în prăjit 577		100				181,00		136,20

Conform calculelor stoechiometrice, la conţinuturile de Zn, Pb şi Fe indicate în tabela 4 este necesar un adaos de carbon de ~ 5%. Pentru asigurarea reducerii totale s-a lucrat cu exces de cocs în proporţii diferite, variind între 100 şi 200% faţă de calculul stoechiometric stabilit.

Adaosul de cocs în şarja de peletizare exprimat în părţi a fost de : 10 părţi cocs şi 100 părţi material prăjit pentru un exces de 100% cocs şi 20 părţi cocs şi 100 părţi material prăjit pentru un exces de 200% cocs. Exprimat în procente, acest adaos de cocs este de 9%, respectiv 16,7% faţă de greutatea peletelor.

Compoziţia chimică a cocsului şi a leşiei lignosulfitice folosite în încercări este indicată în tabelele 8 şi 9.

şi funcţionare discontinuă, în următoarele condiţii :

— greutatea şarjei : 110—120 kg ;
— compoziţia şarjei : material prăjit 100 kg ;
cocs măcinat (0,1 mm) 10—20 kg ;
leşie lignosulfitică 10 l ;
— durata de malaxare : 50—60 min ;
— viteza de rotire a paletelor : 35 rot/min ;
— umiditatea amestecului : 13,6%.

Adăugarea unei părţi din leşia lignosulfitică la amestecare s-a făcut pentru reducerea pierderilor de praf şi a timpului de peletizare. Leşia lignosulfitică a fost adăugată prin stropire în timpul amestecării materialului.

3. *Peletizarea amestecului* a fost realizată în trei peletizoare cu taler cu funcţionare discontinuă, alimentarea cu material şi evacuarea peletelor făcîndu-se manual.

Tabela 8

Nr. crt.	Denumirea materialului	Compoziţia chimică, %					Compoziţia chimică a cenuşii cocsului, %					
		Umiditate	C total	S total	Materii volatile	Cenuşă	SiO_2	Fe	Mg	Al_2O_3	CaO	SO_3
1	Cocs	0,97	81,93	0,78	0,05	17,1	22,10	30,3	5,38	10,0	5,67	12,4

Tabela 9

Nr. crt.	Denumirea materialului	Compoziţia, g/l				Compoziţia cenuşii, %					
		H_2O şi materii volatile	Substanţe organice	S total	Cenuşă	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3
1	Leşie lignosulfitică	930,7	93,77	4	12,9	absent	16,2	1,9	32,9	absent	48,9

Densitatea leşiei lignosulfitice folosite a fost de 1,05 t/m³.

Operaţia de pregătire în vederea volatilizării cuprinde mai multe faze de lucru :

1. *Măcinarea cocsului.* Pentru a fi peletizat împreună cu concentratul prăjit, cocsul trebuie să aibă granulozitatea aproximativ similară cu a acestuia, şi anume minimum 90% să treacă prin sita de 0,1 mm.

Măcinarea s-a făcut în două trepte :

— Bulgării de cocs de dimensiuni diferite (20—200 mm) au fost sfărîmaţi la dimensiunea de 20—30 mm, într-un concasor cu fălci, cu productivitatea ~ 5 t/24 h.

— Măcinarea fină a granulelor de cocs a fost realizată într-o moară de fier cu bile.

După măcinare, materialul a avut refuzul de 12% pe sita de 0,1 mm.

2. *Amestecarea şarjei* pentru peletizare s-a făcut în scopul asigurării contactului cît mai intim între prăjit şi cocs ; reacţia de reducere a oxizilor metalici cu cocsul se realizează în cea mai mare parte în fază solidă. Practic, acest lucru s-a făcut într-un malaxor cu palete

Adăugarea leşiei lignosulfitice ca liant s-a făcut continuu, prin stropire cu un robinet cu debit variabil.

Peletizoarele folosite au avut următoarele dimensiuni :

— diametrul talerului : 800 mm ;
— înălţimea talerului : 200 mm ;
— înclinarea talerului : 45° ;
— numărul de rotaţii ale talerului : 33 rot/min ;
— viteza periferică : 72 m/min.

Peletizarea amestecului s-a făcut în următoarele condiţii :

— greutatea şarjei : 15 kg ;
— durata de granulare : 20 min ;
— productivitatea : ~ 1 t/24 h ;
— umiditatea peletelor : 10—20% ;
— consumul total de leşie lignosulfitică : 0,0200 t/t amestec.

Au fost obţinute pelete rotunde, compacte, de dimensiuni cuprinse între 4 şi 15 mm şi rezistente la manipulare.

4. *Uscarea peletelor* a avut scopul ca acestea să-şi capete proprietăţile necesare prelucrării ulterioare (rezistenţa la uzură, la compresiune, la cădere etc.). Uscarea s-a făcut lent, pentru a se evita decrepitarea peletelor.

Tipul de uscător folosit a fost un uscător cameră, în care tăvile suprapuse cu pelete umede se introduc pe cărucioare.

Temperatura necesară uscării a fost realizată prin încălzirea uscătorului cu abur.

Condiţiile de uscare au fost următoarele :

— temperatura de uscare : 70—80°C ;
— grosimea stratului de pelete în tăvi : 50—60 mm;
— durata de uscare : 24 h ;
— productivitatea uscătorului : 800 kg/24 h.

După uscare, peletele mai conţineau 2—3% apă.

Studiul peletelor uscate a indicat următoarele caracteristici :

— diametrul mediu al peletelor : 8—14 mm ;
— rezistenţa la compresiune : pelete cu diametrul 8—10 mm au rezistat la o presiune de 7—8 kg ;
— rezistenţa la uzură : 80% ;
— rezistenţa la cădere (de la 1 m) : 100% ;
— porozitatea : 13—14%.

5. *Amestecarea peletelor cu cocs (granule).* Pentru volatilizarea plumbului, zincului, arsenului, stibiului etc. din pelete în cuptorul rotativ acestea au fost amestecate cu cocs concasat de granulaţie 3—16 mm, în proporţie de 20 kg la 120 kg pelete uscate.

C. Volatilizarea Pb şi Zn din materialul peletizat

Volatilizarea Pb şi Zn s-a făcut în cuptorul rotativ, în vederea separării lor de cupru şi de celelalte elemente aflate în concentrat ; în acest fel au fost obţinute produse bogate în metale utile, care pot fi prelucrate uşor prin una dintre metodele piro- sau hidrometalurgice cunoscute. Volatilizarea acestor metale se realizează în mod identic cu volatilizarea din zgurele zincoase prin procedeul Wälz.

În principiu, peletele de material (prăjit + cocs măcinat) se amestecă cu cocs concasat, ajungîndu-se la un conţinut total de ~ 30% cocs în şarjă. Şarja astfel formată este introdusă în cuptorul rotativ. În prima porţiune a cuptorului, la temperaturi cuprinse între 600 şi 900°C se volatilizează compuşii plumbului (PbO, $PbSO_4$ etc.). În zona de reacţie a cuptorului, la temperaturi superioare celei de 900°C, oxizii de zinc sînt reduşi de către cărbune la zinc metalic, care aflîndu-se în stare de vapori este reoxidat de oxigenul şi bioxidul de carbon din gaze.

Compuşii volatili ai plumbului şi oxizii de zinc antrenaţi de gaze sînt captaţi în diferite sisteme de filtrare a gazelor şi prelucraţi în vederea separării Zn şi Pb şi a celorlalte metale conţinute. Cuprul, fierul şi sterilul aflaţi în concentrat sînt evacuaţi din cuptor continuu, sub forma unui produs sinterizat (clincher), care este prelucrat în continuare în vederea recuperării cuprului, fierului şi a celorlalte metale (Au, Ag etc.).

Instalaţia experimentală folosită în încercările de volatilizare a avut următoarele caracteristici :

a) *Cuptorul rotativ*

— diametrul exterior : 950 mm ;
— diametrul interior : 450 mm ;
— lungimea : 8 000 mm ;
— viteza de rotaţie : 0.8 rot/min ;
— injector cu gaz cu debit de : 4 m^3/h ;
— căptuseala : şamotă ;
— înclinaţia cuptorului : 3°.

b) *Sistemul de desprăfuire*

1. Camera de desprăfuire

— lungimea : 4 600 mm ;
— lăţimea : 900 mm ;
— înălţimea : 950 mm ;
— numărul şicanelor : 4.

2. Răcitorul tubular cu răcire cu apă în ţevi

— diametrul : 1 200 mm ;
— înălţimea : 3 200 mm ;
— înălţimea ţevilor de răcire : 2 950 mm ;
— diametrul ţevilor de răcire : 50 mm ;
— numărul ţevilor de răcire : 34 buc.

3. Filtrul cu saci

— lungimea : 1 170 mm ;
— lăţimea : 840 mm ;
— înălţimea : 2 900 mm ;
— înălţimea sacilor de lînă : 1 800 mm ;
— diametrul sacilor de lînă : 250 mm ;
— numărul sacilor de lînă : 6 buc.

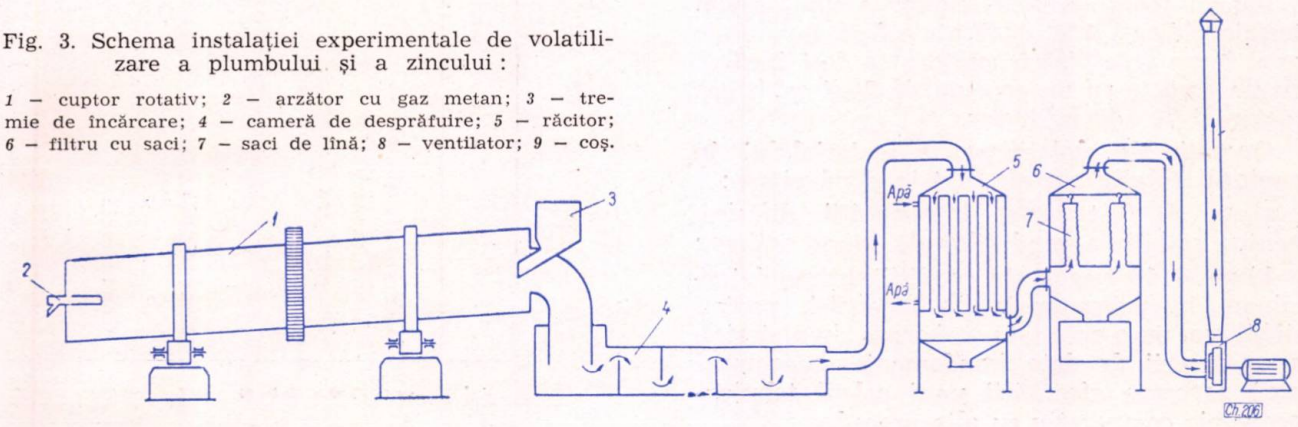
c) *Ventilatorul de la coş*

— motorul : 4,5 kW ;
— turaţia : 2 000 rot/min ;
— depresiunea realizată : 340 mm col. apă.

Schema instalaţiei experimentale folosite pentru volatilizarea plumbului şi zincului este reprezentată în figura 3.

Fig. 3. Schema instalaţiei experimentale de volatilizare a plumbului şi a zincului :

1 — cuptor rotativ; *2* — arzător cu gaz metan; *3* — tremie de încărcare; *4* — cameră de desprăfuire; *5* — răcitor; *6* — filtru cu saci; *7* — saci de lînă; *8* — ventilator; *9* — coş.



Modul de lucru

Încălzirea cuptorului s-a făcut cu ajutorul unui injector cu gaz metan, pînă la temperatura de ~ 1 100°C în focar. După încălzirea cuptorului a început alimentarea cu şarjă formată din pelete (prăjit + cocs măcinat şi cocs concasat 3—16 mm) în aşa fel încît să conţină 25,8—33,3% cocs.

La o viteză de rotire a cuptorului de 0,8 rot/min, materialul parcurgea cuptorul de la încărcare la evacuare în 3—4 ore. În timpul încercărilor, debitul de încărcare a variat între 20 şi 40 kg/h şarjă, iar temperatura maximă de lucru în cuptor a fost de 1 060—1 800°C.

La temperaturi inferioare lui 1 100°C volatilizarea scade în intensitate, iar la temperaturi superioare lui 1160°C materialul începe să se lipească de cuptor. O distilare bună, fără pericol de lipire a materialului în cuptor, a fost obţinută la temperaturi în jurul a 1 150°C. Temperatura gazelor la ieşirea din cuptor ajungea la 600—800°C, iar înainte de a intra în saci, prin răcire, se menţinea în jurul temperaturii de 100°C.

Prafurile antrenate de gaze erau separate în camera de desprăfuire, în conducte, răcitor şi în saci, cealaltă parte pierzîndu-se cu gazele prin neetanşeităţile cuptorului şi prin deteriorarea sacilor în timpul funcţionării.

În timpul funcţionării, cu ajutorul ventilatorului de la coş se realiza în cuptor o depresiune de 2 mm col. apă.

Clincherul rezultat la volatilizare a fost evacuat din cuptor în mod continuu; prafurile au fost colectate după fiecare campanie în parte, iar la încercările finale din două în două zile.

Gazele rezultate in procesul volatilizării au fost analizate la gura de alimentare din patru în patru ore; ele conţineau:

CO_2 : 7 —10%;

O_2 : 2 — 5%;

CO : 0,2— 2%.

Pentru menţinerea în cuptor a unui regim termic ridicat şi a unei atmosfere favorabile unei bune volatilizări, cuptorul a fost încălzit cu un arzător cu un consum de 2—4 m^3/h gaz metan şi 20—40 m^3/h aer.

Operaţia de volatilizare a materialului în cuptorul rotativ s-a efectuat în două etape:

a) pe ~ 6 t şarjă, în condiţii diferite, pentru stabilirea condiţiilor de lucru optime;

b) pe ~ 10 t şarjă, în condiţii optime determinate în prima serie de încercări, pentru stabilirea, pe o cantitate mai mare de material, a unei serii de date (randamente, consumuri etc.) necesare efectuării unui calcul tehnico-economic comparativ cu alte procedee.

Tabela 10

CONDIŢII DE LUCRU LA VOLATILIZARE (ÎNCERCĂRI PRELIMINARE)

Nr. crt.	Caracteristici		Unitatea de măsură	Încercarea I	II	III	IV	V	VI
1	Compoziţia şarjei:	cocs	%	25,8	28,6	33,3	28,6	28,6	28,6
2		prăjit	%	74,2	71,4	66,7	71,4	71,4	71,4
3	Alimentarea şarjei		kg/oră	30	30	30	20	40	30
4	Temperatura de lucru:	focar	°C	1 100—1 150	1 100—1 150	1 100—1 150	1 100—1 140	1 100—1 160	1 100—1 160
5		la alimentare	°C	650—680	600—680	720—800	720—800	720—800	750—830
6		saci	°C	70—110	75—115	75—115	77—115	80—115	95—115
7									
8	Depresiuni:	la alimentare	mm col. apă	0—2	0—1	0—1	0—1	0—1	1—3
		după cameră	mm col. apă	4—30	3—23	7—30	9—50	9—60	50—100
		după răcitor	mm col. apă	35—140	20—100	17—65	24—70	50—100	70—140
		după saci	mm col. apă	240—330	250—320	260—310	260—300	255—294	290—320
11	Consumuri:	gaz	m^3/h	2,8—4,25	2,7—3,6	2,3—3,4	3,2—3,6	2,75—3,5	2,2—3,4
12		aer	m^3/h	31—41	27—38	27—38	31—38	31—34,7	34,7—49
13									
14	Compoziţia gazelor:	CO_2	%	—	—	11,2—14,8	11—12,2	13,2—15,6	15,6
15	(la gura de alimentare)	O_2	%	—	—	1,4—3,2	1,4—4	0,8—4,3	1,2
		CO	%	—	—	0,4—2,2	0,4—1	0,5—2,4	0,2

Tabela 11

REZULTATE OBȚINUTE LA VOLATILIZARAE (ÎNCERCĂRI PRELIMINARE)

Nr. crt.	Nr. încercării	Materiale intrate	Cantitate		Compoziția chimică									
					Pb		Cu		Zn		Fe		C	
			kg	%	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
1	I	Pelete { prăjit	733	74,2	6,1	53,6	1,66	14,6	10,10	87,8	39,63	348	13,13	115,2
2		cocs fin	145	14,7										
3		Cocs concasat	111	11,1	—	—	—	—	—	—	5,12	5,67	81,93	90,8
4	II	Pelete { prăjit	699	71,4	6,1	51,2	1,66	13,92	10,10	84,7	39,41	331,0	12,80	108,2
5		cocs fin	140	14,3										
6		Cocs concasat	140	14,3	—	—	—	—	—	—	5,12	7,16	81,93	114,8
7	III	Pelete { prăjit	658	66,7	6,1	48,2	1,66	13,12	10,10	79,8	39,24	310,20	12,62	99,7
8		cocs fin	132	13,3										
9		Cocs concasat	198	20,0	—	—	—	—	—	—	5,12	10,13	81,93	162,4
10	IV	Pelete { prăjit	704	71,4	6,1	51,5	1,66	14,05	10,10	85,3	38,78	327,00	13,22	111,8
11		cocs fin	141	14,3										
12		Cocs concasat	141	14,3	—	—	—	—	—	—	5,12	7,21	81,93	115,5
13	V	Pelete { prăjit	704	71,4	6,1	51,5	1,66	14,05	10,10	85,3	39,92	337,00	12,66	107,0
14		cocs fin	141	14,3										
15		Cocs concasat	141	14,3	—	—	—	—	—	—	5,12	7,21	81,99	115,5
16	VI	Pelete { prăjit	735	71,3	6,69	54,1	1,79	14,5	11,79	95,3	37,24	301,00	6,74	54,5
17		cocs fin	74	7,2										
18		Cocs concasat	221	21,5	—	—	—	—	—	—	5,12	11,30	81,93	181,0

(continuare)

Materiale ieșite	Cantitate		Compoziția chimică										Randamente după clincher, %			Metale găsite în prafurile colectate, %		
			Pb		Cu		Zn		Fe		C							
	kg	%	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn
Clincher	560	76,4	0,3	1,68	2,43	13,6	1,89	10,6	58,48	327,0	0,27	1,51	96,8	93,0	88,0			
Praf saci	63		27,08	17,10	0,12	0,075	43,36	27,3	3,65	2,3	1,87	1,12				31,9	0,513	31,1
Clincher	545	78,0	0,30	1,635	2,18	11,90	1,10	6,0	60,95	332,0	0,47	2,56	96,8	85,5	92,8			
Praf saci	88		26,91	23,70	0,08	0,07	47,37	41,7	0,70	0,62	1,10	0,97				46,3	0,503	49,2
Clincher	522	79,3	0,17	0,89	2,20	11,50	1,10	5,74	63,50	332,0	0,48	2,51	98,3	87,7	92,8			
Praf saci	100		27,55	27,55	0,12	0,12	47,79	47,79	2,47	2,47	1,54	1,54				57,3	0,914	59,9
Clincher	548	78,0	0,25	1,37	2,36	12,90	1,87	10,25	59,34	325,0	0,26	1,425	97,3	92,0	88,0			
Praf saci	103		32,08	33,10	0,20	0,206	46,85	48,30	0,57	0,59	1,44	1,48				64,2	1,47	56,7
Clincher	548	78,0	0,25	1,37	2,34	12,80	2,00	10,96	59,87	328,0	1,04	5,70	97,3	91,3	87,0			
Praf saci	103		23,49	24,2	0,40	0,412	46,86	48,30	2,55	2,63	1,92	1,98				47,0	2,93	56,7
Clincher	573	78,0	0,24	1,375	2,05	11,50	2,75	15,75	59,10	338,0	0,28	1,61	97,5	79,3	83,5			
Praf saci	119		31,90	38,00	0,10	0,119	41,46	49,30	0,20	0,238	0,23	0,274				70,30	0,82	51,8

I. Încercări preliminare de volatilizare

Încercările au fost efectuate variind următorii parametri:

— conținutul de cocs în șarjă: 26—33%;
— conținutul de cocs fin (0,1 mm) în pelete: 9—16,7%;
— debitul de încărcare: 20—40 kg șarjă/h.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute sînt sintetizate în tabelele 10 și 11 și în diagramele din figurile 4, 5 și 6.

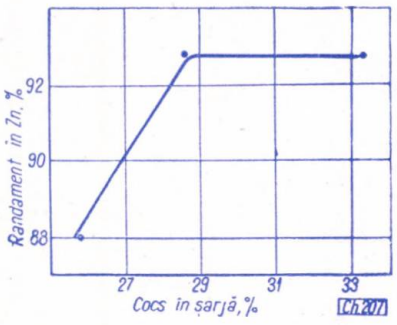


Fig. 4. Variația randamentului de volatilizare a zincului, funcție de conținutul de cocs în șarjă.

Din analiza încercărilor efectuate se desprind următoarele:

1. La mărirea conținutului de cocs în șarja supusă volatilizării de la 25,8 la 26,6%, randamentul de volatilizare a zincului crește de la 88 la 92,8%, ca după aceea că rămînă constant, chiar la 33,3% cocs în șarjă (tabela 11, încercările I, II și III, diagrama din figura 4).

Explicația fenomenului ar fi următoarea:

În condițiile de lucru în care au fost efectuate experiențele cu conținut redus de cocs în șarjă (25,8%), reducerea oxidului de zinc din material nu se poate face integral, cea mai mare parte din acesta jucînd rol de termo-

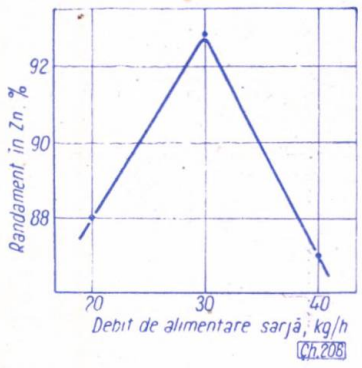


Fig. 5. Variația randamentului de volatilizare a zincului, funcție de debitul de alimentare a șarjei.

generator și nu de reducător. La conținuturi din ce în ce mai ridicate de cocs în șarjă, deci la o atmosferă din ce în ce mai reducătoare, se ajunge la un conținut la care reducerea oxizilor de zinc din șarjă se face aproape în întregime. La conținut superior acestei cifre optime (în cazul încercărilor efectuate — 28,8%) cocsul nu face altceva decît să scadă productivitatea cuptorului și să scumpească prelucrarea.

2. La mărirea debitului de alimentare a cuptorului de la 20 la 30 kg șarjă/h, randamentul de voltalizare a zincului crește de la 88 la 92,8%, ca după aceea, la o mărire a deibtului de încărcare la 40 kg șarjă/h, să scadă la 87% (tabela 11, încercările II, IV și V, diagrama din figura 5).

Rezultă că la încărcări mici ale cuptorului (20 kg șarjă/h) randamentul de volatizare a zincului este mai mic (88%); aceasta se explică prin faptul că suprafața de contact a materialului cu atmosfera slab oxidantă a cuptorului fiind mai mare, o cantitate mai mare de cocs din șarjă arde pe seama oxigenului din aer, fără a reduce oxizii de zinc din material. Practic, la încărcări mici ale cuptorului se observă cum zona de volatilizare a zincului în cuptor scade, materialul nemaidistilînd de la jumătatea cuptorului, din lipsă de cocs.

În cazul încărcărilor prea mari (în cazul încercărilor efectuate cu 40 kg șarjă/h), randamentul este scăzut, datorită faptului că zona de distilare se lungește prea mult, materialul evacuat din cuptor conținînd încă zinc nevolatilizat. Practic, se observă cum materialul evacuat continuă să distile la gura de evacuare a cuptorului.

3. Mărirea conținutului de cocs fin în pelete de la 9 la 16,7% (la același conținut de cocs în șarjă) duce la o mărire a randamentului de volatilizare a zincului de la 83,5 la 92,8% (tabela 11, încercările II și VI, diagrama din figura 6).

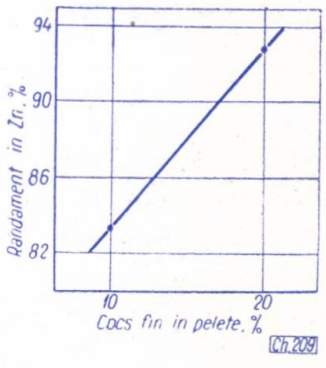


Fig. 6. Variația randamentului de volatilizare a zincului, funcție de conținutul de cocs fin în pelete.

Randamentul mai ridicat obținut la conținuturi mai mari de cocs praf în pelete se explică prin aceea că reducerea oxidului de zinc efectuîndu-se în cea mai mare parte în fază solidă, (ZnO-carbon), conținutul mai ridicat de cocs în pelete și amestecul intim între oxizi și cărbune contribuie la reducerea în mai bune condiții și în mai mare măsură a oxizilor de zinc.

4. În condițiile de lucru utilizate, randamentul de volatilizare a plumbului a variat între 96—98%, iar cel de volatilizare a zincului între 83,5—92,8%; cuprul rămas în clincher față de cantitatea de cupru inițială a variat între 80—93% (tabela 11, încercările I—VI, coloanele 15, 16 și 17).

5. Compoziția clincherului obținut în încercările preliminare a variat astfel:

Zn: 1,1 —2,75%;

Pb: 0,17—0,30%;

Cu: 2,0 —2,43%;

iar compoziția prafurilor captate la saci a variat astfel:

Zn: 41,5 —47,8%;

Pb: 23,5 —32,0%;

Cu: 0,08— 0,4%.

6. Nepotrivirile dintre randamentele de plumb, cupru și zinc calculate după clincher și cantitățile de plumb, cupru și zinc găsite în prafuri se datoresc pierderilor de prafuri cu gazele, datorită neetanșeității cuptorului, deteriorării sacilor și neluării în considerare a metalelor respective rămase în diferite produse intermediare (prafuri de cameră, prafuri conducte, răcitor etc.).

★

În concluzie, din analiza rezultatelor obținute în încercările preliminare, s-a constatat că randamentul maxim de volatilizare a plumbului și zincului din șarjă (96,8% Pb și 92,8% Zn) se obține în următoarele condiții de lucru:

— temperatura maximă în cuptor: 1 150°C;
— conținutul în cocs al șarjei: 28,6%
(40 părți cocs la 100 părți prăjit);
— debitul de încărcare: 30 kg șarjă/h.

II. Încercări finale de volatilizare

În seria de încercări de volatilizare finală au fost prelucrate 10 090 kg șarjă (pelete + cocs), condițiile de lucru fiind cele stabilite ca optime în încercările preliminare. Condițiile de lucru, compozițiile chimice și granulometrice ale materialelor introduse și ale celor rezultate la volatilizare sînt arătate în tabelele 12, 13 și 14.

Tabela 14

COMPOZIȚIA GRANULOMETRICĂ A PRAFURILOR VOLATILE

Nr. crt.	Denumirea materialului	Dimensiunea sitelor, mm			
		+0,1	- 0,1+0,09	—0,09+0,06	—0,06
1	Praf cameră	13,0	5,25	9,75	72,0
2	Praf răcitor	42,50	2,50	3,00	52,0
3	Praf filtru saci	0	0	99,75	0,25

Din analiza compoziției chimice a produselor obținute în procesul de volatilizare (tabela 13) se observă că în general conținutul metalic al clincherului și prafurilor volatile obținute s-a menținut în limitele existente la produsele rezultate în seria de încercări preliminare.

Pentru urmărirea repartizării diferitelor elemente în șarjă în procesul volatilizării, tabela 15 cuprinde bilanțul metalic și randamentele pentru Pb, Cu, Zn și Fe obținute la volatilizare, luînd ca element de calcul clincherul și prafurile volatile.

Tabela 12

CONDIȚII DE LUCRU LA VOLATILIZARE (ÎNCERCĂRI FINALE)

Nr. crt.	Denumirea încercării	Compoziția șarjei, %		Alimentare șarjă, kg/h	Temperatura de lucru, °C			Depresiuni, mm col. apă				Consumuri, m³/h		Compoziția gazelor la gura de alimentare, %		
		Prăjit	Cocs		Focar	La alimentare	Saci	La alimentare	După cameră	După răcitor	După saci	Gaz metan	Aer	CO_2	O_2	CO
1	Încercarea finală de volatilizare	71,4	28,6	30	1140—1160	760—800	90—110	0—3	20—30	30—60	290—340	2,75—3,5	27—35	9—10	3,6 - 7	0,2—0,5

Tabela 13

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MATERIALELOR INTRATE ȘI REZULTATE LA VOLATILIZARE

Nr. crt.	Denumirea materialelor	Compoziția chimică, %												
		Pb	Cu	Zn	Fe	C	S_t	As	Sb	Cd	SiO_2	Al_2O_3	Au	Ag
1	Granule	6,55	1,61	10,71	38,78	12,8	3,92	0,82	0,61	0,10	3,61	1,05	0,00049	0,05188
2	Cocs	—	—	—	5,12	81,93	0,78	—	—	—	3,76	1,71	—	—
3	Clincher	0,21	2,20	1,90	59,16	0,50	1,35	0,15	0,66	0,07	5,75	1,43	0,00066	0,05644
4	Lipituri	0,44	2,36	1,86	58,92	0,28	1,00	0,10	0,60	0,07	5,75	1.43	0,00066	0,05644
5	Praf filtru saci	29,24	0,12	43,50	0,20	0,69	1,90	3,89	lipsă	0,27	0,06	0,21	0,00012	0,0173
6	Praf răcitor	16,90	0,26	28,53	9,80	2,36	5,58	2,65	lipsă	0,12	0,50	0,90	0,00011	0,02404
7	Praf cameră	11,04	1,08	17,92	27,44	4,50	4,15	1,72	lipsă	0,18	5,25	0,30	0,00034	0,02889
8	Praf căzut la alimentare	8,65	1,32	9,82	28,33	19,69	3,92	0,80	0,60	0,10	3,22	1,00	0,00029	0,03

Tabela 15

BILANȚ DE MATERIALE LA VOLATILIZARE (ÎNCERCĂRI FINALE)

Nr. crt.	Denumirea materialului	Cantitate		Compoziția											
				Pb		Cu		Zn		Fe		C		S_{SO_4}	
		kg	%	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
	Materiale intrate														
1	Granule prăjit	7 210	71,4	6,55	567	1,61	139,2	10,71	926	38,78	3 350	12,8	1 110	—	—
2	Granule cocs fin	1 440	14,3												
3	Cocs concasat	1 440	14,3	—	—	—	—	—	—	5,12	73,7	81,93	1 180	—	—
4	Total	10 090	100,0		567		139,2		926		3 423,7		2 290		
	Materiale ieșite														
5	Lipituri	1 300	16,7	0,44	5,72	2,36	30,7	1,86	24,2	58,92	765,0	0,28	3,50	—	—
6	Clincher	4 320	55,4	0,21	9,07	2,20	95,0	1,90	82,1	59,16	2550,0	0,50	21,60	—	—
7	Praf filtru saci	1 136	14,6	29,24	332,00	0,12	1,36	43,50	494,0	0,20	2,275	0,69	7,85	1,46	16,60
8	Praf răcitor	503	6,50	16,90	85,00	0,26	1,31	28,53	143,5	9,80	49,3	2,36	11,85	4,54	22,90
9	Praf cameră	333	4,30	11,04	36,70	1,08	3,6	17,92	59,7	27,44	91,3	4,50	15,00	3,49	11,65
10	Material căzut la alimentare	188	2,50	8,65	16,30	1,32	2,48	9,82	18,5	28,33	53,2	19,69	37,00	—	—
11	Total	7 780	100,00		484,79		134,45		822,0		3511,07		96,80		51,15
12	Diferență de bilanț			—14,50	—82,21	—3,41	—4,75	—11,25	—104,0	+2,50	+87,37				

(continuare)

Compoziția chimică																	
S_t		Cl		As		Sb		Cd		SiO_2		Al_2O_3		Au		Ag	
%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
Materiale intrate																	
3,92	339	—	—	0,82	70,8	0,61	52,8	0,10	8,65	3,61	312,0	1,05	90,8	0,00049	0,0423	0,05188	4,48
0,78	11,25	—	—	—	—	—	—	—	—	3,76	54,2	1,71	24,6	—	—	—	—
	350,25				70,8		52,8		8,65		366,2		115,4		0,0423		4,48
Materiale ieșite																	
1,00	13,00	—	—	0,10	1,30	0,60	7,80	0,07	0,91	5,75	74,8	1,43	18,6	0,00065	0,00858	0,05644	0,732
1,35	58,30	—	—	0,15	6,48	0,66	28,50	0,07	3,03	5,75	248,0	1,43	61,7	0,00066	0,0285	0,05644	2,44
1,90	21,60	0,9	10,2	3,89	44,20	—	—	0,27	3,07	0,06	0,68	0,21	2,39	0,00012	0,00136	0,0173	0,197
0,58	28,10	0,8	4,03	2,65	13,5	—	—	0,12	0,60	0,50	2,52	0,90	4,53	0,00011	0,00055	0,02404	0,121
4,15	13,80	0,87	2,90	1,72	5,73	—	—	0,18	0,60	5,25	17,50	0,30	1,00	0,00034	0,00113	0,02889	0,0962
3,92	7,37	—	—	0,80	1,50	0,60	1,15	0,10	0,18	3,22	6,05	1,00	1,88	0,00029	0,00054	0,03	0,056
	142,57		17,13		72,56	—	37,45		8,39		349,55		90,10		0,04066		3,6422
				+2,50	+1,76		—	—3,00	—0,26	—4,50	—16,65	—21,9	—25,30	—3,87	—0,00864	—18,70	—0,838

Tabela 15 *(continuare)*

Randamente la volatilizare (încercări finale)		Cu	Pb	Zn	Fe	Au	Ag
Randamente după clincher	Plecat din clincher	—	97,3	88,5	—	—	—
	Rămas în clincher	90,20	2,61	11,50	96,8	87,4	70,8
Extracție în prafuri volatile	Saci	0,98	58,60	53,30	0,06	3,21	4,4
	Răcitor	0,94	15,00	15,50	1,44	1,30	2,7
	Pierdute cu gazele	—	14,43	11,16	—	—	—
	Care se recirculă	2,58	6,48	6,43	2,66	2,67	2,14

Din analiza datelor cuprinse în tabela 15 se desprind următoarele :

1. Bilanțul metalic pentru Pb și Zn nu se încheie, datorită pierderilor de praf cu gazele prin sacii deteriorați și neetanșeitățile cuptorului.

2. La fier, bilanțul se încheie cu un plus de ~ 2%, datorită erorilor de analiză sau luării probelor medii. Din aceleași motive nu se încheie exact bilanțul pentru As, Au și Ag.

3. Analizînd randamentul de trecere a zincului și plumbului în prafuri și de rămînere a cuprului și fierului în clincher, luînd ca element de calcul compoziția chimică a clincherului, se constată următoarele :

— zincul se volatilizează în proporție de 88,5% ;
— plumbul se volatilizează în proporție de 97,7% ;
— cuprul rămîne în clincher în proporție de 90,2% ;
— fierul rămîne în clincher în proporție de 97,0%.

Nepotrivirile dintre randamentele în plumb și zinc calculate după clincher și prafuri volatile se datoresc pierderilor de prafuri cu gazele.

Pentru urmărirea modului de comportare a elementelor utile în procesul volatilizării, tabela 16 indică repartiția lor în diferitele produse rezultate la volatilizare față de cantitatea introdusă în proces.

4) pot merge la prelucrare împreună cu prafurile colectate în saci.

Dacă se ține seamă de faptul că plumbul și zincul pierdute cu gazele în instalația experimentală vor fi captate în instalația industrială, iar cea mai mare parte din plumbul și zincul aflate în praful de camere și cel căzut la încărcare se recuperează prin reintroducerea lor în circuit, se ajunge la o volatilizare a plumbului în proporție de peste 95% și a zincului de peste 86%. Cantitatea de plumb pierdută în clincher este de 2,61% și de zinc de 11,50%.

Concluzii

Din analiza datelor obținute la prelucrarea experimentală a ~ 16 t concentrat de Pb + Cu + Zn prin volatilizarea plumbului și zincului în cuptorul rotativ Wälz (figura 4) a rezultat că procesul se poate desfășura cu rezultate foarte bune, obținîndu-se prafuri volatile cu conținut ridicat în plumb și zinc, și clincher cu conținut ridicat în fier și coborît în impurități, produse care pot fi prelucrate cu ușurință în vederea valorificării plumbului,

Tabela 16

REPARTIȚIA ELEMENTELOR UTILE ÎN PRODUSELE REZULTATE LA VOLATILIZARE

Nr. crt.	Denumirea produselor	Pb,%	Cu,%	Zn,%	Fe,%	As,%	Sb,%	Cd,%	Au,%	Ag,%
1	Clincher + lipituri	2,61	90,20	11,50	96,80	11,00	68,80	45,60	87,70	70,8
2	Prafuri căzute la încărcare	2,88	1,78	2,00	1,55	2,12	2,17	0,21	1,25	1,2
3	Praf cameră	6,48	2,58	6,44	2,67	8,10	0	6,93	2,67	2,4
4	Praf răcitor	15,00	0,94	15,50	1,44	18,80	0	6,93	1,30	2,7
5	Praf filtru saci	58,60	0,98	53,40	0,07	62,50	0	35,50	3,21	4,4
6	Pierderi	14,43	3,52	11,16	—	—	29,03	4,83	3,87	18,7

Din analiza datelor cuprinse în tabela 16 se desprind următoarele :

1. Cuprul, aurul, argintul și fierul se colectează aproape în întregime în clincher.

2. Cea mai mare parte din zinc (53,40%) și plumb (58,6%) se află în prafurile colectate în filtrul cu saci.

3. O cantitate apreciabilă de zinc (15,5%) și plumb (15,0%) se găsește în prafurile colectate în răcitor care avînd un conținut ridicat în zinc și plumb (tabela 13, rîndul VI, coloanele 2 și

zincului, fierului, cuprului și a celorlalte metale utile conținute în concentrat.

Pentru reproducerea și îmbunătățirea în fază industrială a rezultatelor obținute trebuie respectate o serie de condiții :

a) Prăjirea oxidantă să se efectueze în instalații de prăjire în strat fluidizat, în următoarele condiții :

— temperatura materialului în strat : 780°C;
— productivitatea : 4,5 t/m²/24 h ;
— excesul de aer folosit la prăjire : 15%.

În aceste condiţii se obţine un material bine desulfurat (2,3—3,7% S) şi gaze cu un conţinut ridicat în SO_2 : ~ 8%.

b) Peletizarea materialului fin împreună cu o parte din cocsul necesar operaţiei de volatilizare să se efectueze în granulatoare cu taler, în următoarele condiţii :

1. *Amestecarea şi omogenizarea şarjei*

— material prăjit : 100 kg ;
— cocs măcinat (0,1 mm) : 20 kg ;
— leşie lignosulfitică ($d = 1,05$) : 18 l ;

2. *Peletizarea şarjei*

— adaos de leşie lignosulfitică pentru peletizarea a 138 kg şarjă omogenizată : 3—7 l ;
— viteza periferică a peletizorului : 70—80 rot/min ;
— dimensiunea peletelor : 5—16 mm ;

3. *Uscarea peletelor*

— temperatura de uscare : 60—80°C ;
— grosimea stratului de pelete la uscare : 60 mm ;
— umiditatea peletelor după uscare : 0—3% ;
— porozitatea peletelor uscate : 10—15% ;
— rezistenţa la uzură : 80%.

c) Volatilizarea plumbului şi zincului din pelete se va efectua în cuptoare rotative, în următoarele condiţii :

— temperatura maximă în cuptor : 1 150°C ;
— timpul de rămînere a materialului în cuptor : 3—4 h ;
— compoziţia şarjei supuse volatilizării : pelete uscate (prăjit + cocs fin) : 120 kg ;
— cocs concasat (3—16 mm) : 30 kg.

Aşa cum este alcătuită şarja, înseamnă că la 100 părţi prăjit corespund 40 părţi cocs, din care 20 părţi * în granule. În procente, cocsul reprezintă 28,6%, din care 14,3% în granule.

În condiţiile de lucru arătate s-au obţinut la volatilizare următoarele rezultate :

— randament de volatilizare a plumbului : 97,7% **
— randament de volatilizare a zincului : 88,5% ;
— randament de trecere a cuprului în clincher : 90,2% ;
— randament de trecere a cuprului în clincher : 97,0%.

* În condiţii industriale, avînd în vedere că în cuptor se realizează o atmosferă mai puternic reducătoare decît în cazul celor experimentale, şarja pentru peletizare va putea fi modificată în sensul reducerii cantităţii de cocs praf sub 20 kg pentru 100 kg prăjit.

** Randamentele de volatilizare au fost calculate după analiza chimică a clincherului.

Compoziţia chimică a prafurilor volatile colectate la saci şi răcitor şi a clincherului rezultat a fost :

1. *Prafuri volatile* %

a) Saci

Pb	Cu	Zn	Fe	Cd	As
29,24	0,12	43,50	0,20	0,27	3,89

b) Răcitor

Fb	Cu	Zn	Fe	Cd	As
16,90	0,26	28,53	9,80	0,12	2,65

2. *Clincher*

Pb	Cu	Zn	Fe	Au	Ag
%	%	%	%	g/t	g/t
0,21—0,44	2,2—2,36	1,86—1,9	58,9—59,1	6,6	564,4

Pentru definitivarea procesului tehnologic de valorificare a metalelor neferoase din aceste concentrate se experimentează în prezent prelucrarea prafurilor obţinute pe cale hidrometalurgică (metoda cu H_2SO_4), iar a clincherului prin metoda de prăjire clorurantă la temperaturi coborîte (metoda Duisburg modificată).

BIBLIOGRAFIE

1. Loskutov F. M., Metallurghia svinţa i ţinka. Metallurghizdat, Moscova, 1950.
2. Muraci V. M., Spravodnih metallurghia po ţvetnîe metalem, vol. II.
3. Angheenkov A. G. şi Tonopova T. G., Despre problema feritizării zincului. Ţvetnîe metallî, nr. 5, 1956.
4. Cijikov D. M., Metallurghia tiajolîh i ţvetnîh metallov, Izdat AN S.S.S.R., 1946.
5. Gheld P. V. şi Esin O. A., Vîsoko temperaturnîe vostanovitelinîe proţesî. Metallurghizdat, Moscova, 1957.
6. * * *, Prelucrarea prafurilor care conţin zinc, plumb şi staniu. Ţvetnîe metallî, nr. 9, 1956.
7. * * *, Prospectul uzinelor Duisburg.
8. * * *, Studiul tehnico-economic asupra valorificării pe cale pirometalurgică a minereurilor fin concrescute (efectuat în cadrul I.C.E.M. — Sectorul neferoase, în anul 1958).
9. * * *, Studiul valorificării minereurilor fin concrescute pe cale pirometalurgică prin metoda Wälz (efectuat de secţia neferoase ICECHIM în anul 1959).

A MIJLOACELOR CHIMICE DE PROTECȚIE A PLANTELOR ÎN R.P.R.

I

Ing. A. Velniceru

În ultimii ani, pe plan mondial se înregistrează o creștere importantă a industriei mijloacelor chimice de protecție a plantelor, ca urmare a extinderii aplicării acestora în cele mai variate domenii ale agriculturii. De asemenea, aplicarea produselor chimice a luat un mare avînt și în alte ramuri producătoare de bunuri, unde atacul provocat de insecte și agenți patogeni a adus pagube importante. Ritmul rapid al dezvoltării mijloacelor chimice de protecție a plantelor, atît din punct de vedere industrial, cît și din punct de vedere al folosirii, se explică prin efectul economic realizat și necesitatea de a stăvili răspîndirea dăunătorilor, a agenților fitopatogeni și a buruienilor.

Calculele de eficacitate economică efectuate în U.R.S.S. au arătat că pentru fiecare rublă cheltuită se salvează o recoltă în valoare de 5—300 ruble, în funcție de aplicare. Astfel, în combaterea dăunătorilor sfeclei de zahăr în R.S.S. Ucraineană, pentru fiecare rublă cheltuită se obține un spor net de peste 18 ruble ; la combaterea dăunătorilor bumbacului, pentru fiecare kilogram de mercaptofos utilizat se obține un spor de recoltă de minimum 3 q bumbac/ha [1)].

Calcule similare în R.P.R. au arătat că la combaterea larvelor cărăbușului de Dobrogea *(Anoxia sp.)*, în anul 1959, la o gospodărie colectivă din Regiunea Constanța, s-a obținut un spor de producție de 1 500 kg boabe de porumb/ha. De asemenea, în urma combaterii larvelor gîndacului ghebos *(Zabrus)* în culturile de cereale s-a obținut o producție medie de 2 000 kg/ha, față de 200 kg/ha obținută pe suprafața atacată și netratată [2]. Pentru o valoare de 28 lei a ierbicidului 2,4-D folosit/ha pot fi salvate cereale în valoare de 1 065 lei. Prin folosirea insecticidelor clorurate la combaterea viespei prunului *(Hoplocampa)*, pentru o cheltuială de 3,3 lei produs chimic folosit la un pom, se poate salva o recoltă în valoare de 26,70 lei [3].

Efectul economic este și mai ridicat dacă se utilizează produse condiționate sub formă de amestecuri de îngrășăminte cu insecticide, insecticide cu fungicide etc.

În prezent, produsele chimice pentru protecția plantelor și a altor bunuri se utilizează în următoarele domenii :

— combaterea în perioada de vegetație a dăunătorilor agricoli — insecte dăunătoare, acarieni, nematode ;

— combaterea ciupercilor parazite, a virozelor și a altor agenți patogeni ai culturilor agricole ;

— tratarea semințelor, în special sub formă complexă înainte de însămînțare ;

— tratarea solului împotriva insectelor și ciupercilor ;

— dezinfecția silozurilor și a depozitelor pentru produse de origină vegetală și animală ;

— dezinfecția serelor ;

— combaterea în perioada de vegetație a insectelor și ciupercilor din păduri ;

— distrugerea rozătoarelor ;

— protecția chimică a lemnului de construcții ;

— sterilizarea plantelor masculine, în vederea creării de noi soiuri și obținerii de producții mărite ;

— dezinfecția sanitară și asigurarea igienei publice ;

— protecția chimică a țesăturilor textile din fibre naturale și sintetice, precum și a blănurilor ;

— protecția materialelor nemetalice pentru utilajul electrotehnic destinat funcționării în condiții tropicale și pentru protecția superficială a navelor ;

— protecția hîrtiei și a celulozei în timpul fabricației și ca atare ;

— protecția zugrăvelilor și tapetelor ;

— combaterea endo-și ectoparaziților în zootehnie (la păsări și animale domestice) ;

— combaterea selectivă a buruienilor în culturile agricole și în silvicultură ;

— distrugerea totală a vegetației de pe terenurile industriale, șosele, căi ferate, aerodromuri, terenuri sportive etc. ;

— combaterea plantelor acvatice în lacuri, bazine, ape curgătoare și canale de irigație ;

— combaterea vegetației lemnoase, în vederea defrișării ;

— defolierea și desicarea premergătoare recoltării, în vederea ușurării lucrărilor de mecanizare la recoltare ;

— folosirea de stimulatori de creștere pentru obținerea fructelor fără semințe, întîrzierea înfloririi primăvara, împiedicarea căderii premature a fructelor, mărirea rezistenței la acțiunea dăunătorilor, accelerarea înrădăcinării plantelor la înmulțirea lor prin butași etc. ;

— folosirea de stimulatori pentru accelerarea creșterii pădurilor.

Dezvoltarea considerabilă a agriculturii în țara noastră prevede creșterea producției globale față de anul 1959 cu 70—80% pînă în anul 1965. Pentru a asigura această producție agricolă și pentru a contribui la crearea condițiilor pentru dezvoltarea acesteia în perspectivă este necesară lărgirea producției de antidăunători.

Creşterea cantitativă a producţiei de mijloace chimice este impusă de necesitatea asigurării tuturor măsurilor de combatere şi de aceea de a putea face faţă unor atacuri neprevăzute. Paralel cu aceasta, este necesară crearea de noi produse condiţionate, în urma creşterii numărului de substanţe active de bază.

Creşterea sortimentului de produse chimice asigură rotaţia utilizării produselor chimice şi permite înlocuirea unor produse faţă de care unele specii de dăunători manifestă rezistenţă ; de asemenea, astfel sînt combătute insectele devenite dăunătoare prin dispariţia duşmanilor lor naturali.

Chiar dacă atacul insectelor este numai parţial şi deci eficacitatea economică a combaterii chimice nu apare pe deplin justificată, continuarea campaniilor de combatere este necesară pentru frînarea înmulţirii şi răspîndirii dăunătorilor şi pentru prevenirea deprecierii calitative a recoltelor [4].

În general, mijloacele chimice de protecţie a plantelor au un preţ de cost încă ridicat faţă de posibilităţile de utilizare ; reducerea acestuia este posibilă prin introducerea unor procedee de fabricaţie continue, cu posibilităţi de automatizare ; obţinerea de produse noi, mai eficace, are, de asemenea, ca urmare ieftinirea tratamentelor chimice.

Studierea produselor chimice cu baze de materii prime înrudite şi gruparea în jurul unor operaţii chimice comune atrage după sine posibilitatea proiectării de ansambluri de instalaţii industriale cu repercusiuni directe asupra amortizării acestora şi asupra economicităţii tratamentelor chimice. Realizarea acestor instalaţii trebuie să ţină seama şi de posibilitatea adaptării rapide la fabricaţii similare, avînd în vedere cerinţele agriculturii, deseori imediate.

Prin prisma acestor probleme vor fi descrise, în continuare, principalele produse chimice anorganice şi organice care prezintă în etapa actuală interes industrial pentru protecţia chimică a plantelor în R.P.R.

Produse anorganice

În ultimii ani, industria chimică a livrat agriculturii sulfat de cupru — cel mai important produs anorganic, folosit pentru prevenirea manei viţei de vie şi, în mai mică măsură, pentru prevenirea manei cartofului.

Folosirea sulfatului de cupru sub forma zemii bordeleze a fost reglementată, stabilindu-se concentraţiile economice optime, cu eventuale adaosuri de agenţi de umectare. În acelaşi scop a fost organizată în întreaga ţară o reţea de staţiuni de avertizare a manei viţei de vie [5].

Una dintre căile de reducere a consumului de cupru este şi folosirea de produse cu un conţinut de cupru mai redus. Astfel, oxiclorura de cupru ($3CuO.CuCl_2.4H_2O$) este folosită în doză mai mică, ceea ce permite economisirea a pînă la 30% cupru. Avantajul utilizării oxiclorurii de cupru constă în faptul că, adăugată unor fungicide, conferă acestora eficacitate sporită. Pe de altă parte, spre deosebire de sulfatul de cupru, oxiclorura de cupru este compatibilă din punct de vedere fizic cu numeroase insecticide, precum şi cu preparatele de sulf umectabil.

Prepararea ei constă din precipitarea clorurii cuprice prin amestecare cu suspensii de carbonat de calciu, conform reacţiei :

$$4CuCl_2 + 3CaCO_3 + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O + 3CaCl_2 + 3CO_2.$$

Produsul uscat se condiţionează cu caolin şi agent activ de suprafaţă, fiind utilizat sub formă de suspensie [6].

Întrucît fabricarea oxiclorurii de cupru este destul de dificilă din punct de vedere al obţinerii unui produs cu compoziţie constantă şi pe plan mondial se manifestă tendinţa înlocuirii preparatelor pe bază de cupru în agricultură (cupru nerecuperabil), oportunitatea obţinerii oxiclorurii de cupru în etapa actuală trebuie considerată comparativ cu evoluţia fungicidelor organice înlocuitoare de sulfat de cupru.

În viitor se vor depune eforturi pentru înlocuirea parţială a sulfatului de cupru cu fungicide organice, utilizarea preparatelor de cupru restrîngîndu-se la domeniile în care înlocuirea lor nu este deocamdată posibilă [7]. Datorită apariţiei în cantităţi mari a fluorului ca produs secundar la fabricarea unor îngrăşăminte minerale, există de asemenea posibilitatea obţinerii în cantităţi care să depăşească necesarul intern de săruri ale acidului fluosilicic [8] — cum ar fi cele de zinc, sodiu şi amoniu, precum şi fluorurile. Utilizarea acestora ca fungicide şi antiseptice are perspective în protecţia lemnului. Pentru a lărgi domeniul de utilizare a acestor compuşi ai fluorului în protecţia lemnului este necesară obţinerea unor preparate corespunzătoare, cu coroziune redusă.

Ca insecticide, compuşii anorganici ai fluorului nu pot fi larg utilizaţi, din cauza toxicităţii mari la manipulare şi aplicare. Fluorura de potasiu poate fi utilizată ca intermediar la obţinerea unui nou insecticid sistemic — fluoracetamida.

Valorificarea fluorului în vederea obţinerii de fungicide organice nu este încă actuală, din cauza toxicităţii şi eficacităţii lor reduse. Au fost începute experienţe cu acizi ariloxiacetici fluoruraţi, care deschid un nou domeniu de aplicare prin inhibiţia formării de seminţe ale unor buruieni.

Hidrocarburile alifatice fluoroclorurate pot fi utilizate ca propulsanţi pentru insecticide de uz casnic, sub formă de aerosoli reci.

Compuşii pe bază de arsen — arsenitul şi arseniatul de calciu — au fost obţinuţi şi utilizaţi temporar ca insecticide. Din cauza toxicităţii

lor ridicate s-a renunţat la organizarea producţiei acestor preparate. Întrucît la dezarsenierea unor concentrate de metale neferoase vor rezulta cantităţi importante de arsen, se pune problema utilizării compuşilor cu arsen, în special în protecţia lemnului. În ultimii ani, mari cantităţi de astfel de compuşi cu arsen au fost folosiţi pentru protecţia lemnului. Construcţiile realizate cu materiale lemnoase impregnate cu compuşi ai arsenului nu au avut influenţe vătămătoare asupra oamenilor [9].

Există un mare număr de compoziţii larg utilizate în străinătate, care pot prezenta interes pentru producţie [10]. Citǎm astfel preparatul „Ascu" ;

$K_2Cr_2O_7(Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O)$	4,5—5 p. ;
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3 p. ;
As_2O_5	1 p.,

apropiat, ca structură, de preparatele Greensalt şi Erdalith.

Sarea Boliden :

H_3AsO_4	33—37 p. ;
Na_2HAsO_4	33—38 p. ;
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	27—31 p. ;
$ZnSO_4$	3 p. la 4 p. amestec precedent.

În tehnologia de impregnare, grupele fenolice ale ligninei au acţiune reducătoare, avînd drept consecinţă formarea de săruri insolubile :

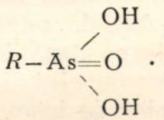
$$3H_3AsO_4 + 2Na_2HAsO_4 + Na_2Cr_2O_7 + 3ZnSO_4 \rightarrow$$
$$3ZnHAsO_4 + 2CrAsO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O + 3O.$$

Există nenumărate amestecuri de tip sare Boliden, avînd în general aceeaşi bază, care se utilizează ca pastă şi soluţie concentrată.

În compoziţia sărurilor de tip Wollmann intră : NaF, Na_2HAsO_4, Na_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, dinitrofenoli şi eventual adezivi. Ca exemplu citǎm amestecul Tanalith :

NaF	25% ;
$K_2Cr_2O_7$	35% ;
dinitrofenoli	15% ;
Na_2HAsO_4	25%.

În alte compoziţii, arseniatul este înlocuit cu acizi arilarsinici de tipul :



Preparatul Chemonite — conţinînd hidroxid de calciu, trioxid de arsen, amoniac, acid acetic şi apă — se prepară prin dizolvarea hidroxidului de cupru şi a trioxidului de arsen în soluţie apoasă de amoniac. Amoniacul reduce coroziunea aparaturii de impregnare şi impiedică precipitarea arsenitului de cupru format [5].

Pentru combaterea rozătoarelor se utilizează fosfura de zinc (Zn_3P_4) ; răspîndirea acestor dăunători [11] face necesară extinderea utilizării acestui produs.

Compoziţiile pe bază de sulf elementar sau sub formă de sulfuri sînt încă de neînlocuit în combaterea făinării, în special la vita de vie. Formele de utilizare a acestor preparate sînt următoarele :

— sulf coloidal sau micronizat sub formă de pulbere umectabilă ;

— sulf măcinat ;

— polisulfuri, în special de calciu şi bariu.

Sursa principală de sulf sînt cantităţile rezultate la epurarea gazelor de cocserie. Aici se obţine o pastă de sulf care, prin amestecare cu leşie bisulfitică, dă o suspensie dispersă cu

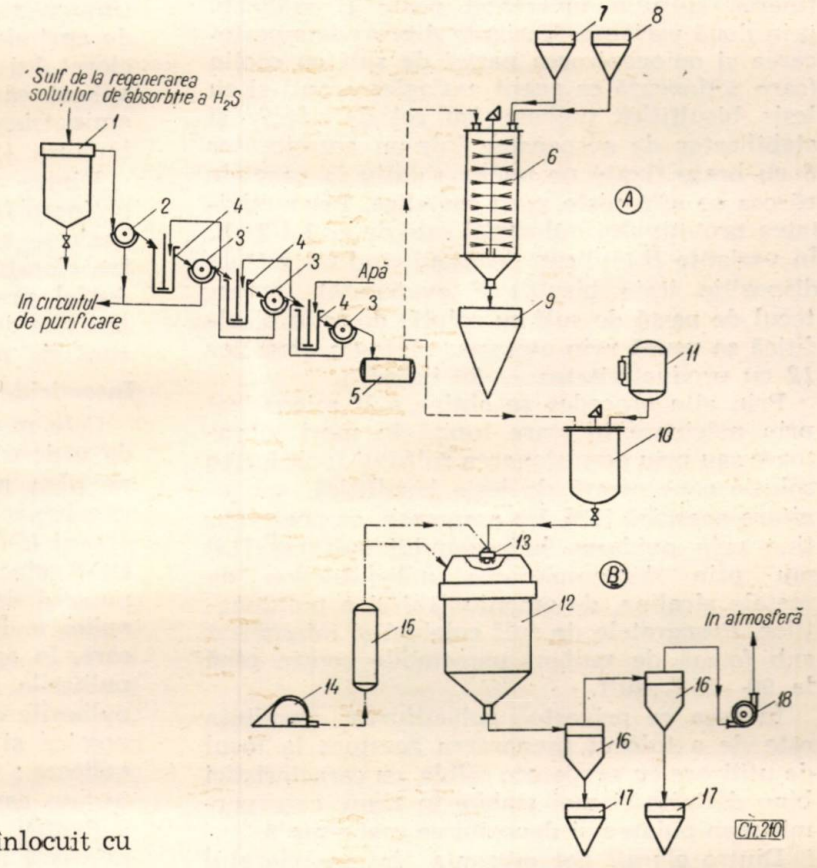


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a sulfului umectabil din gazele de cocserie după două variante:

1 — colector de spumă; *2* — filtru rotativ; *3* — filtre rotative din bateria de spălare; *4* — vase de spălare a turtelor; *5* — rezervor de pastă de sulf spălată. **Varianta A:** *6* — amestecător cu perii ; *7* — buncăr de caolin ; *8* — buncăr de leşie bisulfitică pulbere ; *9* — buncăr produs finit. **Varianta B:** *10* — rezervor de amestec pastă cu leşie bisulfitică; *11* — vas de măsură pentru leşie; *12* — atomizor; *13* — duză; *14* — compresor de aer; *15* — preîncălzitor de aer ; *16* — cicloane ; *17* — buncăr produs finit; *18* — exhaustor.

grad mare de dispersie, stabilă în apă [12] (fig. 1).

Schema tehnologică de obținere a preparatelor de sulf umectabil din sulf recuperat în procesul de purificare a gazelor de generator și de cocserie de hidrogenul sulfurat prin metoda cu var-sodă constă în următoarele :

Sulful dispers de la regenerarea soluțiilor de absorbție a hidrogenului sulfurat cu aer este captat într-un colector de spumă *1* și apoi trimis la un filtru rotativ *2*. De aici, pasta de sulf trece printr-o baterie de vase spălătoare *4* și filtre rotative *3*, dispuse în cascadă. Spălarea are loc cu filtratele rezultate în diferitele filtre. În ultimul filtru se introduce apă proaspătă. Filtratul din primul filtru se reintroduce în circuitul de purificare de hidrogen sulfurat. Prin acest sistem, pasta de sulf se purifică de arsen, rodanuri și tiosulfat de sodiu (care pot conferi un caracter fitotoxic produsului finit). Pasta spălată este colectată în rezervorul *5*. Obținerea sulfului umectabil poate fi realizată prin două variante. Varianta *A* prevede amestecarea și omogenizarea pastei de sulf cu caolin (care acționează ca agent antiaglomerant) si cu lesie bisulfitică pulbere (cu rol de adeziv și stabilizator de suspensie), într-un amestecător *6* cu brațe fixate pe un ax rotativ la capetele cărora se află niște perii metalice. Productivitatea prototipului industrial este de ~ 1 t/24 h. În varianta *B* (aplicată în cazul cînd nu este la dispoziție lesie bisulfitică evaporată), amestecul de pastă de sulf cu solutie de lesie bisulfitică se usucă prin atomizare într-un atomizor *12* cu productivitatea ~ 30 kg/m^3/h.

Prin alte procedee se obține sulf micronizat prin măcinare în stare topită în mori vibratoare sau prin emulsionarea sulfului topit într-o solutie concentrată de lesie bisulfitică, sub agitare energică [13]. De asemenea, se poate obține prin oxidarea hidrogenului sulfurat [14] sau prin descompunerea polisulfurilor de metale alcaline, de amoniu [15] și a politionaților. Preparatele de sulf coloidal și micronizat sub formă de pulberi umectabile conțin pînă la 90—95% sulf.

În ceea ce privește polisulfurile, tendința este de a înlocui prepararea acestora la locul de utilizare cu preparate solide, cu caracteristici bine definite și mai stabile în timp, care permit manipularea și depozitarea mai simplă.

Dintre clorați pot prezenta interes cloratul de sodiu, de calciu și de magneziu. Cloratul de sodiu are o acțiune ierbicidă totală, dar prezintă o serie de neajunsuri în utilizare. Solubilitatea mare în apă duce la antrenarea în zonele vecine cu plante de cultură ; descompunerea rapidă în sol are ca urmare o remanență redusă, iar pericolul de explozie face ca manipularea, depozitarea și transportul acestui preparat să fie foarte dificile. Din aceste motive, cloratul de sodiu ca atare a pierdut din importanță ca ierbicid. Utilizarea cloratului de sodiu în amestecuri cu ierbicide organice prezintă interes datorită sinergismului componenților și reducerii pericolului de explozie. Astfel, amestecul format din 1 p. clorat de sodiu și 5 p. tricloracetat de sodiu în cantitate de 54 kg/ha, sau amestecul de 1 p. *p*-clorfenil-3,3'-dimetiluree și 8 p. clorat de sodiu în cantitate de 100 kg/ha au același efect ierbicid ca și 450 kg/ha clorat de sodiu, 112 kg/ha triclor-acetat de sodiu sau 22,4 kg/ha *p*-clorfenil-3,3'-dimetiluree [16]. Aceste amestecuri au acțiune de șoc și remanență mare în sol.

Cloratul de calciu se utilizează în aceleași scopuri ca și cloratul de sodiu, prezentînd avantajul unui pericol de explozie mai mic față de acesta.

Cloratul de magneziu hexahidrat — $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — este stabil ca atare ; la 35°C degajă apă, trecînd în tetrahidrat. Fiind extrem de higroscopic absoarbe repede apa din atmosfera înconjurătoare, ceea ce are ca urmare micșorarea considerabilă a pericolului de aprindere și explozie. Principala utilizare a cloratului de magneziu este ca defoliant, fiind aplicat ca atare sau în amestec sinergetic cu aminotriazolul [10], mai ales în culturile de bumbac [17].

Dintre procedeele cele mai avantajoase de obținere face parte electroliza clorurii de magneziu — sau, mai simplu, reacția de schimb între cloratul de sodiu și clorura de magneziu. Astfel, preparatul Penco Defolat reprezintă un amestec de 41,5% clorat de sodiu și 27,5% clorură de magneziu [18].

Insecticide organice

Cele mai importante insecticide din punctul de vedere al utilizării și producției industriale pe plan mondial sînt fără îndoială hexaclorciclohexanul (HCH) si *p,p'*diclor-difenil-tricloretanul (DDT). Preparatele pe bază de HCH și DDT sînt foarte numeroase, acoperind din punctul de vedere calitativ toate domeniile de aplicare. În ceea ce privește formele de aplicare, în agricultură sînt în continuă extindere pulberile umectabile., care prezintă față de pulberile de prăfuit avantajul de a fi mai economice și mai puțin toxice la manipulare și aplicare ; față de emulsii, ele lasă pe plantele tratate cantități mai mici de reziduuri toxice.

Pentru fabricarea pulberilor umectabile este necesară în primul rînd îmbunătățirea sub aspect calitativ a producției de substante active HCH și DDT. Astfel, pentru obținerea de pulberi umectabile pe bază de HCH este necesară folosirea izomerului γ pur — lindan sau a concentratelor de izomer γ cu cel puțin 30—35%. În acest caz, concentratele trebuie să fie pe cît posibil libere de fracțiunea uleioasă și să aibă un conținut minim de apă, pentru a ușura procesul de măcinare și omogenizare.

DDT-ul utilizat pentru pulberi umectabile trebuie să aibă punct de solidificare ridicat,

care se obţine pe baza ridicării conţinutului de izomer *p,p'*. Calea principală pentru obţinerea DDT-ului cu conţinut ridicat de izomer *p,p'* constă în îndepărtarea fracţiunii uleioase prin antrenarea cu soluţie de sodă sau îmbogăţirea prin cristalizarea izomerului *p,p'*. Starea fizică a DDT-ului influenţează în mod hotărîtor obţinerea pulberilor umectabile respective [19].

Ca ingredienţi pentru pulberile umectabile sînt necesari agenţi activi de suprafaţă sub formă de pulbere. În tabela 1 sînt cuprinse exemple de compoziţii de pulberi umectabile pe bază de DDT şi HCH [20].

Tabela 1

Component	DDT	HCH
Insecticid	30—50	50—80
Caolin	45,5—67,5	14—47
Leşie sulfitică alcoolică	1,5—2,5	1—2
OP-7	1—2	2—4

Prepararea pulberilor umectabile se efectuează în agregate cuprinzînd instalaţii de măcinare bazate pe acţiunea de frecare a bilelor în mori vibratoare sau în dezintegratoare cu turaţie mare (8 000—12 000 rot/min). În ultimul timp au fost introduse mori cu jet de aer, în care măcinarea se produce pe seama frecării particulelor cu jetul de aer (8 at). Instalaţiile de clasare asigură separarea produselor fin măcinate şi deci scoaterea lor din zona de măcinare. Dacă eliminarea continuă a particulelor fine nu este asigurată, prezenţa lor în instalaţia de măcinare scade randamentul morii, datorită formării de aglomerate.

Principial, pulberile umectabile se obţin în felul următor [21] (fig. 2) :

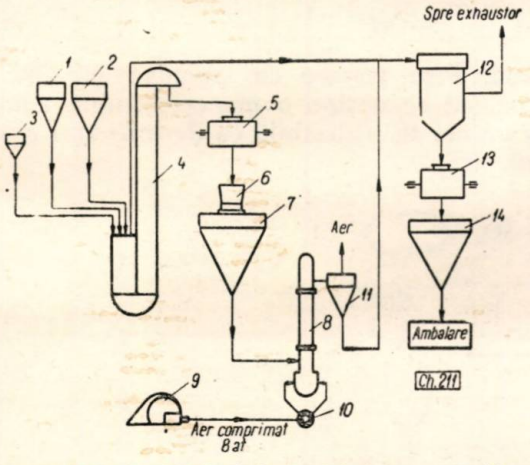


Fig. 2. Schema tehnologică de fabricare a pulberilor umectabile :

1 — buncăr pentru substanţa activă ; *2* — buncăr pentru ingredient mineral ; *3* — buncăr pentru agenţi activi de suprafaţă; *4* — elevator; *5* — moară omogenizatoare; *6* — moară cu ciocane ; *7* — buncăr pentru amestec ; *8* — moară cu jet de aer; *9* — compresor de aer; *10* — distribuitor; *11* — separator; *12* — colector; *13* — omogenizator; *14* — buncăr produs finit.

Substanţa activă, ingredientul mineral şi agenţii activi de suprafaţă (agenţi de umectare, adezivi, stabilizatori) din buncărele *1, 2, 3,* sînt cîntărite şi trimise cu ajutorul elevatorului *4* în moara omogenizatoare *5,* apoi la măcinare preliminară în moara cu ciocane *6.* Amestecul obţinut şi colectat în buncărul 7 este trimis la măcinare fină în moara cu jet de aer *8;* aerul comprimat la 8 at în compresorul *9* este distribuit prin ţeava colectoare *10* în interiorul morii ; de aici trece în separatorul *11* şi este trimis la colectorul de pulbere *12.* După omogenizare în omogenizatorul *13* produsul finit este captat în buncărul de produs finit *14* şi trimis la ambalare.

Un interes deosebit prezintă obţinerea emulsiilor concentrate de tip „ulei în apă", a căror fază interioară reprezintă pînă la 75% soluţie de substanţă activă într-un solvent organic. Astfel de emulsii concentrate se prepară prin dispersarea mecanică a soluţiei de HCH sau DDT la 60—65°C în apă, în prezenţa unui stabilizator. Emulsia macrodispersă formată se dispersează fin şi se omogenizează intens în mori coloidale. Pentru o emulsionare mai eficace în soluţia de stabilizator (leşie sulfitică alcoolică) se adaugă cantităţi mici (0,5—1,5%) de agent activ de suprafaţă.

În U.R.S.S. se utilizează pe scară largă o emulsie concentrată de 20—25% DDT, 40% ulei de fuse sau motorină, 35% apă şi 5% stabilizator. Astfel de emulsii concentrate prezintă o serie de avantaje — diluţia cu apă de orice duritate şi temperatură, evaporarea redusă, stabilitatea sau revenirea la temperaturi joase (—40°C) [22].

La fabricarea DDT-ului prin condensarea cloralului cu clorbenzen în prezenţă de acid sulfuric se obţin cantităţi mari de acid sulfuric rezidual — pînă la 1,8 t/t DDT. Acesta conţine 65—70% acid sulfuric, 25—30% acid *p*-clorbenzensulfonic şi 4—5% apă. Calea principală de valorificare a acestui deşeu este separarea acidului *p*-clorbenzensulfonic de acidul sulfuric. Această separare se realizează cel mai bine prin diluare cu apă, şi anume 0,20—0,25 kg apă/kg acid rezidual. Se obţine în acest fel o masă de acid *p*-clorbenzensulfonic, care se separă prin filtrare sau centrifugare ; compoziţia sa aproximativă este :

p-Cl—C_6H_4—SO_3H	75—80% ;
H_2SO_4	8—10% ;
apă	12—15%.

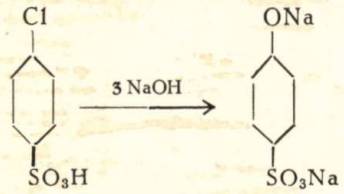
Filtratul obţinut are compoziţia aproximativă :

H_2SO_4	70—72% ;
p-Cl—C_6H_4—SO_3H	5— 7% ;
apă	22—25%

şi este folosit ca adaos la acidul sulfuric pentru fabricarea superfosfatului.

Acidul *p*-clorbenzensulfonic poate avea mai multe utilizări [23]. Căile principale de valorificare care pot fi luate în considerare sub aspect economic sînt următoarele :

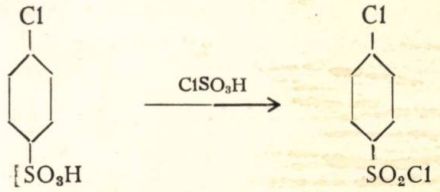
I. Obţinerea acidului *p*-fenolsulfonic sub forma sării sale de sodiu. Transformarea se face cu NaOH 30% (2,5 moli de NaOH la 1 mol acid *p*-clorbenzensulfonic), la 220—225°C şi presiunea de 25 at :



Realizarea acestei reacţii în instalaţia de hidroliză a clorbenzenului la fenol este promiţătoare. Acidul parafenolsulfonic poate constitui o materie intermediară pentru diverse utilizări, conform schemei :

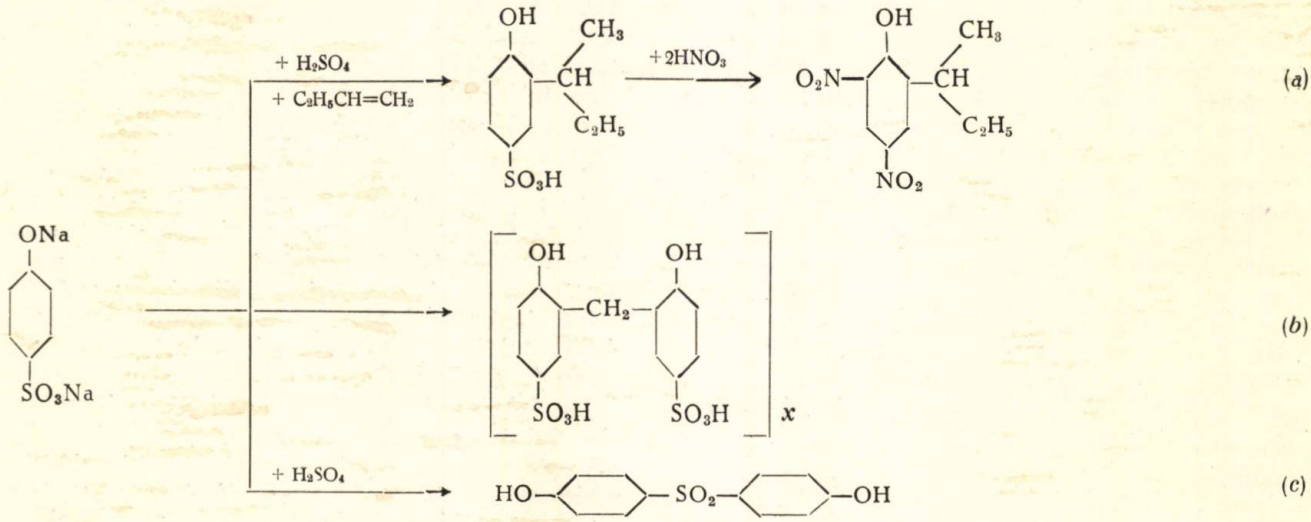
O altă utilizare este la obţinerea de răşini schimbătoare de ioni (*b*), sau obţinerea *p,p'*-dioxi-difenil-sulfonei (*c*) ca intermediar pentru unii tananţi. Valorificarea acidului *p*-fenolsulfonic pentru obţinerea fenolului prezintă interes mai redus din punct de vedere economic.

II. Obţinerea *p*-clorbenzensulfoclorurii prin tratarea acidului *p*-clorbenzensulfonic cu acid clorsulfonic :



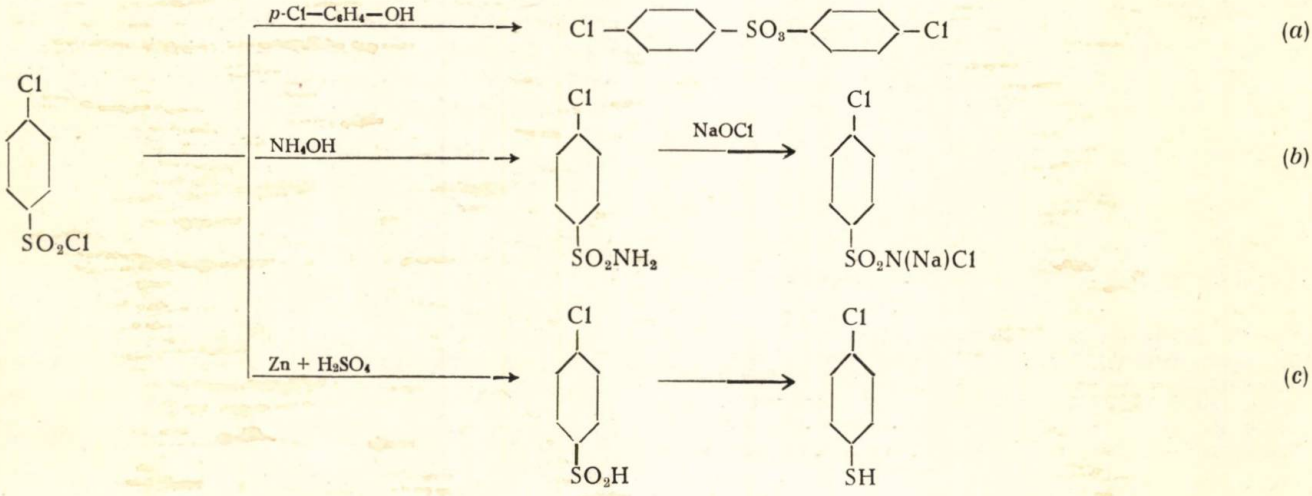
poate constitui un punct de plecare pentru diferite sinteze interesante (v. ultima schemă).

Astfel, conform schemei, prin condensare cu *p*-clorfenol (*a*) se obţine *p*-clorfenil-*p*-clorbenzensulfonatul (Ovotran), utilizat ca acaricid şi



Astfel, prin alchilare cu 1-butilenă se obţine acidul *o*-sec-butil-*p*-fenolsulfonic, intermediar pentru fabricarea insecticidului 4,6-dinitro-*o*-sec-butilfenol (DNBF) *(a).*

ovicid. Prin tratare cu amoniac şi apoi cu hipoclorit se obţine o monocloramină analogă cloraminei B, utilizabilă ca dezinfectant şi oxidant.



Reducerea cu zinc și acid sulfuric sau acid clorhidric duce, prin intermediul acidului sulfinic respectiv, la *p*-clortiofenol, care poate fi utilizat, între altele, și la sinteza unor noi insecticide organofosforice, avînd și proprietăți acaricide (Trithion).

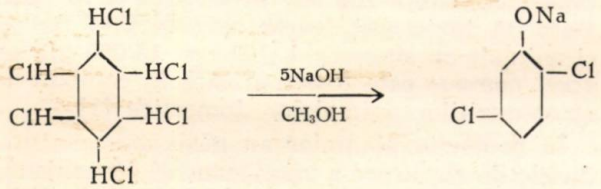
Alte valorificări ale acidului *p*-clorbenzensulfonic sînt de mai mică importanță (de exemplu, obținerea acidului benzen-1-clor-2-nitro-4-sulfonic ca intermediar pentru sinteza unor coloranți) sub aspect cantitativ sau neeconomice (de exemplu, obținerea clorbenzenului prin piroliză).

Problema obținerii lindanului și a concentratelor de izomer γ necesită în același timp valorificarea izomerilor inactivi ai HCH, avînd în vedere conținutul ridicat de clor al acestora. Aceasta duce, pe de o parte, la crearea de produse noi, iar pe de altă parte are repercusiuni asupra prețului de cost al HCH.

Valorificarea acestor compuși constituie de mai mulți ani o problemă a cărei rezolvare este în funcție de economicitatea soluției respective, în comparație cu obținerea produșilor de valorificare și pe alte căi. Țările mari producătoare de lindan și concentrate izomer γ nu au rezolvat integral această problemă ; în prezent, principala lor utilizare constă în obținerea pentaclorfenolului prin intermediul hexaclorbenzenului.

În ultimul timp au apărut procedee noi de obținere a hexaclorbenzenului prin dehidroclorurarea termică a izomerilor inactivi ai HCH cu clor gazos în stare topită [24] sau în fază gazoasă, la 350—600°C, în prezență de catalizatori (de exemplu $FeCl_3$) [25] ; acestea au perspectiva de a înlocui vechiul procedeu de obținere a triclorbenzenului prin saponificare alcalină, urmată de clorurare. Prin dehidroclorurarea în fază gazoasă se poate obține și 1,2,4-triclorbenzen, cu grad avansat de puritate, care poate fi utilizat ca solvent sau ca intermediar în alte sinteze.

Prin hidroliza izomerilor inactivi ai HCH cu hidroxid de sodiu în mediu de metanol se obține 2,5-diclorfenolul [26] :



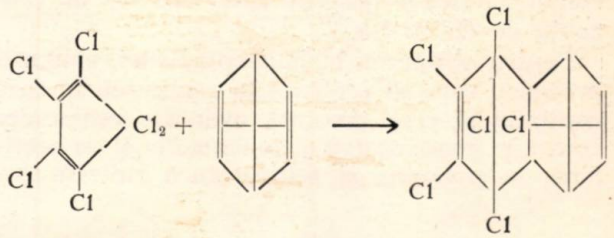
intermediar pentru obținerea acidului 2,4,5-T, utilizat ca stimulator de creștere (sarea de sodiu) și ca ierbicid (esteri), cît și pentru obținerea 2,4,5-triclorfenolatului de cupru, utilizat ca fungicid.

Alte posibilități de utilizare a izomerilor inactivi sînt descrise în literatură [26].

În ultimul deceniu, noile insecticide organice clorurate pe bază de hexaclorciclopentadienă au cîștigat în importanță [27]. Datorită stabilității chimice, produsele de tip Aldrin, Dieldrin, Heptaclor, Clordan, Isodrin și Endrin sînt deocamdată de neînlocuit ca insecticide de sol, cu toată toxicitatea lor mare față de om, animale cu sînge cald și insecte utile. Din gama produselor menționate, cele mai importante sînt Aldrinul și Dieldrinul, care au în același timp și o bază de materii prime comună.

Aldrinul se prepară prin sinteza dien a hexaclorciclopentadienei cu bicicloheptadiena [28]. La un raport molar al reactanților corespunzător se obține 1,2,3,4,10,10-hexaclor-1,4,5,8-diendometilen-1,4,4*a*,5,8,8*a*-hexahidronaftalina (aldrin).

Problemele care se pun în legătură cu această sinteză sînt legate de recuperarea excesului de bicicloheptadienă :



și de recuperarea sau purificarea de hexaclorciclopentadienă nereacționată din amestecul de reacție. Prima problemă poate fi rezolvată prin recuperarea bicicloheptadienei prin antrenare cu vapori sau distilarea ei în vid din amestecul de reacție. Folosirea unui exces prea mare de bicicloheptadienă (peste 2,5 moli/mol hexaclorciclopentadienă) nu s-a dovedit economică, ținînd seamă de procedeele de recuperare posibile.

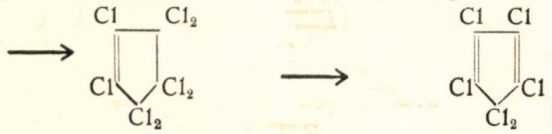
Recuperarea și purificarea hexaclorciclopentadienei nereacționate are mare importanță din punct de vedere toxicologic. Aldrinul propriuzis are o toxicitate caracterizată prin LD_{50} de ~ 50 mg/kg corp, care scade foarte mult datorită prezenței hexaclorciclopentadienei. În prezent cercetările în această direcție continuă, recristalizarea sau spălarea cu metanol constituind numai o rezolvare parțială.

Problema principală a insecticidelor de tip Aldrin și Dieldrin este obținerea intermediarilor de bază — hexaclorciclopentadiena și bicicloheptadiena. Pentru obținerea hexaclorciclopentadienei s-au impus două procedee pornind de la materii prime diferite. Conform primului procedeu, prin clorurarea termică a pentanilor pînă la 150°C în pat de policlorizopentani se obțin policlorpentani. În reacție se formează predominant hexa- și heptaclorpentani. Produsul obținut trece la faza următoare de dehidroclorurare cu clor gazos, în prezență de catalizatori ($FeCl_3$). Reacția are loc în două etape. În prima etapă are loc ciclizarea și clorurarea la ~ 400°C, conducînd la octaclorciclopentenă ; în a doua etapă la temperaturi de ~ 500°C are

loc o declorurare, ducînd la hexaclorciclopentadienă. În aceste condiţii, randamentul global este de 90% [29]. La temperaturi mai joase (~ 350°C), în etapa a doua de declorurare se obţin randamente mai mici cu avantajul reducerii coroziunii [30].

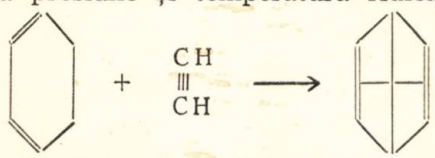
După Kogan [30], mecanismul de reacţie se explică pe baza formării intermediare a nonaclorpentenei şi octaclorpentadienei-1,3, conform schemei :

$$C_5H_{12-n} \xrightarrow{(11-n)HCl} C_5HCl_9 \xrightarrow{Cl_2} \rightarrow Cl_2C{=}CCl{-}CCl{=}CCl{-}CCl_3$$



Următorul procedeu constă în clorurarea ciclopentadienei [31] în două trepte, în prezenţă de diatomită.

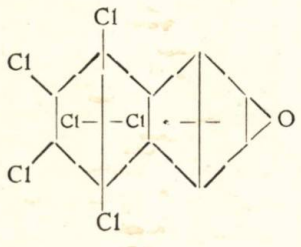
Pentru obţinerea biciclohеptadienei, singurul procedeu care se pretează la realizarea în fază continuă şi care prezintă avantaje economice constă în condensarea ciclopentadienei cu acetilenă, la presiune şi temperatură ridicate :



Efectul caloric al reacţiei, determinat experimental, este de 34 kcal/mol. Deşi această reacţie este cunoscută de aproape 10 ani, abia în ultimul timp s-au cristalizat punctele de vedere în ceea ce priveşte realizarea ei practică. S-au precizat două moduri de lucru în fază continuă, care intră în discuţie pentru realizarea tehnologică.

În prezenţa unui diluant pentru acetilenă izopentan şi lucrînd cu monomer s-a stabilit că temperatura optimă a reacţiei este de 345—365°C, fiind invers proporţională cu presiunea ; astfel, la 345°C şi 20 at, randamentul în biciclohеptadienă se ridică la 48% (după distilare) [28]. Fără diluant, lucrînd cu biciclopentadienă, la temperatura de 370°C şi presiunea de lucru de 6 at, se obţine randamentul de 65% la o conversie de ~ 50% [32]. Recent se conturează o nouă cale catalitică cu rezultate promiţătoare [33].

Prin oxidarea Aldrinului cu diverşi oxidanţi (acid peracetic, acid perbenzoic etc.) se obţine cu randament bun epoxidul respectiv, Dieldrinul :



O metodă avantajoasă din punctul de vedere al realizării tehnologice este oxidarea Aldrinului cu un exces de trei ori mai mare de apă oxigenată 27%, într-o soluţie de acid acetic 80% la 100°C, obţinîndu-se un randament de 80% [28]. Dieldrinul este folosit şi ca insecticid de sol ; în amestec cu fungicide organo-mercurice dă rezultate foarte bune în tratarea complexă a seminţelor.

În ultimii ani, noi produse pe bază de hexaclorciclopentadienă tind a intra în utilizare. Dintre acestea, cele mai importante sînt : Thiodan, Allodan şi un derivat al furanului : (v. schema p. 467).

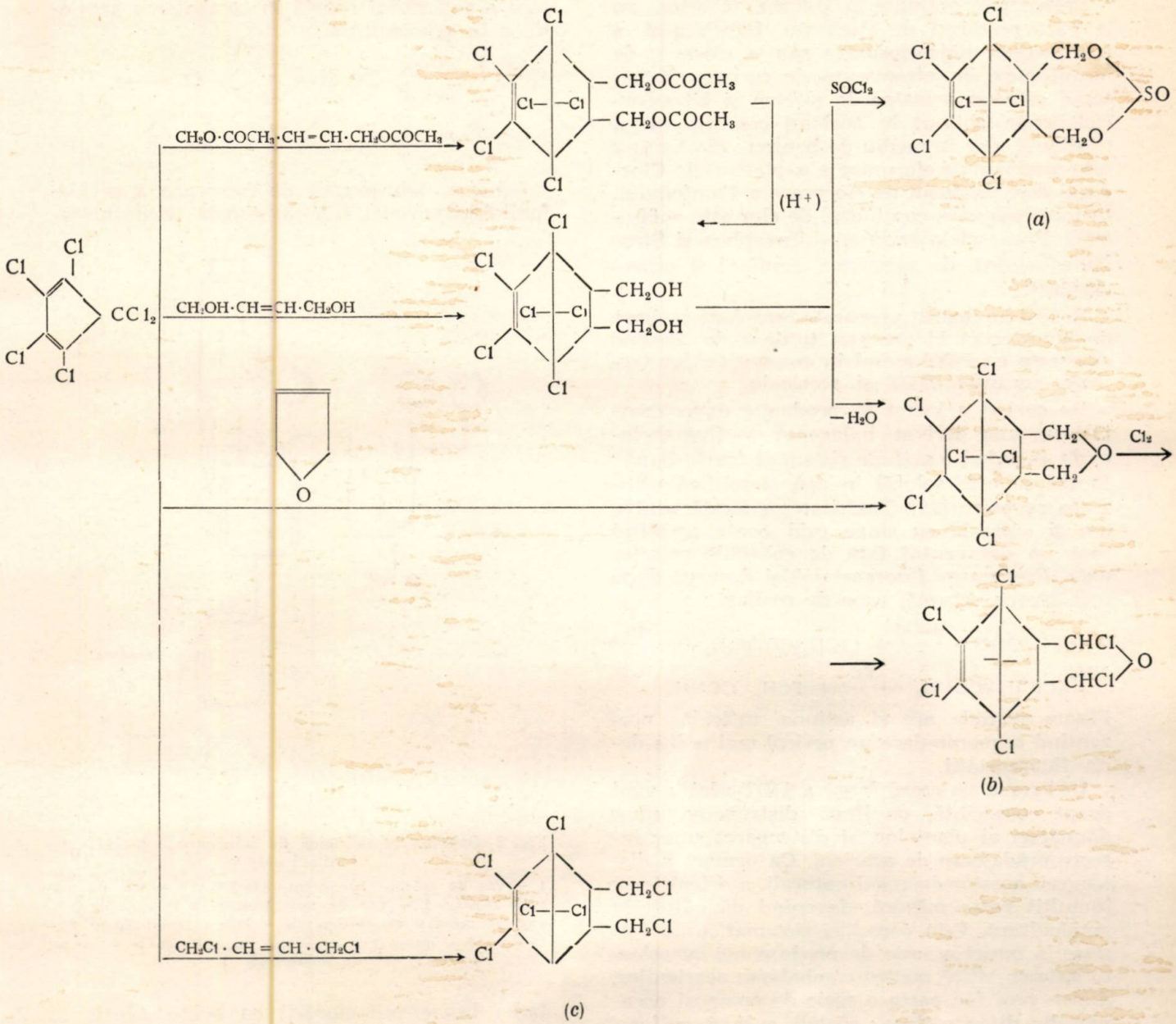
Prin condensarea hexaclorciclopentadienei cu 1,4-butendioldiacetat, urmată de hidroliza acidă, sau prin condensarea directă cu 1,4-butendiol, se obţine 1,2.3,4,7,7-hexaclor-5,6-bis-(hidroximetil)-biciclo-[2,2,1]-hept-2-ena. Aceasta dă prin ciclizare cu clorură de tionil 1,2,3,4,7,7-hexaclor-5,6-bis-(hidroximetil)-biciclo- [2,2,1] - hept-2-*n*-sulfitul (*a*), sub forma unui amestec de izomeri sterici cu p.t. = 95—97°C. Acest compus (Thiodan) este un insecticid de ingestie şi contact care s-a dovedit activ în combaterea a 132 specii de insecte dăunătoare. Importanţa acestui produs rezidă în faptul că nu se absoarbe prin piele, nu se acumulează în ţesuturi şi se elimină uşor din organism, ceea ce-l face potrivit şi pentru combaterea unor ectoparaziţi la animale domestice, deşi are o toxicitate relativ ridicată (LD_{50} = 40—50 mg/kg, acută per oral la şobolani). Acest produs nu este periculos pentru vînat şi pentru albine [1].

Prin ciclizarea 1.2.3.4.7.7-hexaclor-5,6-bis-(hidroximetil)-biciclo-[2,2,1]-hept-2-enei se obţine 4,5,6,7,8,8-hexaclor-4,7-metilen-3*a*,4,7,7*a*-tetrahidroftalan *(b)*, care se poate obţine şi direct, prin condensarea hexaclorciclopentadienei cu 2,5-dihidrofuran. Acest compus se produce experimental [34] din anul 1959, fiind foarte activ si cu actiune de şoc faţă de o serie de insecte dăunătoare.

Prin condensarea hexaclorciclopentadienei cu cis-1,4-diclorbutenă-2 se obţine 5,6-bis-(clormetil) -1.2,3.4.7.7-hexaclorbiciclo - [2.2.1] - heptena-2 *(c)*, cunoscută sub denumirea de Allodan. Datorită toxicităţii foarte scăzute faţă de om şi animale cu sînge cald (LD_{50} = 15 000 mg/kg) acest compus este foarte eficace în combaterea ectoparaziţilor animalelor domestice [1].

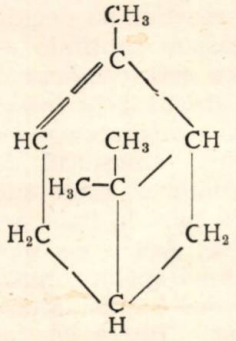
În protecţia plantelor au găsit aplicare produsele de clorurare a unor terpene. Mecanismul clorurărilor şi structura compuşilor obţinuţi nu sînt încă pe deplin lămurite. În U.R.S.S. au fost efectuate în ultimii ani studii intense [35,36,37] avînd ca rezultat obţinerea unor produse cu activitate insecticidă mai indicate în unele cazuri din punctul de vedere economic decît DDT-ul în anumite utilizări similare.

Materiile prime de bază sînt în acest caz α-pinenul (I), care intră în compoziţia tereben-

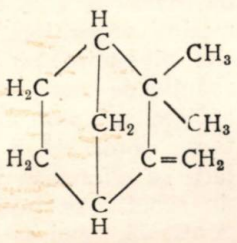


tinei pînă la 60—80%, camfenul (II), care se obține din α-pinen prin intermediul clorurii de bornil sau direct din α-pinen pe cale termică, în prezență de catalizatori și clorură de bornil (III).

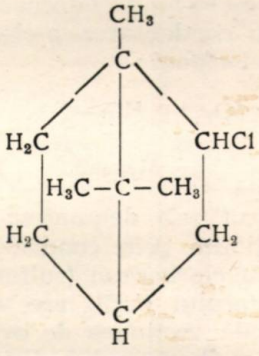
Prin folosirea fracțiunii pinenice obținute prin distilarea terebentinei rezultă pînă la 20% fracțiune Δ^3-caren, care prezintă interes mai mare pentru industria de lacuri și vopsele decît terebentina însăși.



(I)



(II)



(III)

Preparatele obținute în U.R.S.S. (Clorten) au la bază produsul de clorurare fotochimică a terebentinei hidroclorurate sau a clorurii de bornil pure în tetraclorură de carbon ; Hexatenul este un amestec de clorten și hexaclorciclohexan obținut în aceleași condiții ca și Clortenul, dar în mediu de benzen ; clortenul-2 este produsul de clorurare a α-pinenului ; Clorfenul este produsul de clorurare a Camfenului. În toate cazurile, conținutul de clor este ~ 60—66%. Preparatele străine — Toxaphen și Strobane — sînt, de asemenea, camfeni și pineni cloruraţi.

Recent au apărut preparate complexe pe bază de amestecuri binare sau ternare de terpene clorurate cu DDT avînd în compoziția lor terpene clorurate, DDT și acaricide.

De curînd a intrat în producție experimentală un nou derivat halogenat — fluoracetamida — avînd o acțiune sistemică foarte bună ; faptul că este solubil în apă simplifică utilizarea pe teren [38]. Toxicitatea ridicată pentru om și animale cu sînge cald poate constitui însă un dezavantaj față de calitățile menționate. Prepararea fluoracetamidei decurge după următoarea schemă, ușor de realizat :

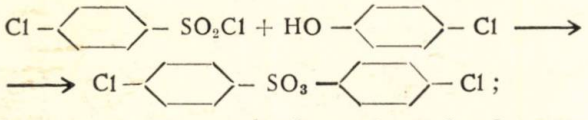
$$ClCH_2 \cdot COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} ClCH_2 \cdot COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3}$$

$$\xrightarrow{NH_3} ClCH_2 \cdot CONH_2 \xrightarrow{KF} FCH_2 \cdot CONH_2$$

Fluoracetamida are și acțiune raticidă, prezentînd la manipulare un pericol mai redus decît fluoracetații.

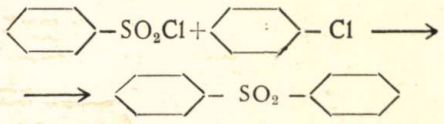
Utilizarea pe scară largă a DDT-ului a avut drept consecință, pe lîngă distrugerea unor dăunători ai plantelor, și distrugerea unor insecte prădătoare de acarieni. Ca urmare a distrugerii acestor dușmani naturali, acarienii s-au înmulțit peste măsură, devenind dăunători în pomicultură. Prin cercetări sistematice au fost puse la punct o serie de produse noi cu selectivitate specifică pentru combaterea acarienilor, dintre care fac parte o serie de compuși organici din diferite clase : acetali, sulfuri, sulfone, esteri ai acizilor carbamatici, esteri ai acizilor carboxilici și sulfonici etc. Caracteristic pentru produsele cu activitate acaricidă este că majoritatea lor au în același timp și acțiune ovicidă.

Unul dintre cei mai cunoscuți produși de acest tip este *p*-clorfenil-benzensulfonatul, care se obține prin condensarea *p*-clorbenzensulfoclorurii cu *p*-clorfenol :



el este cunoscut sub denumirea de Ovotran.

Sulfona obținută prin condensarea benzensulfoclorurii cu clorbenzen (sulfenona) în prezența catalizatorului $FeCl_3$ are, de asemenea, acțiune acaricidă. Acțiunea de ovicid este mai redusă decît a Ovotranului. Principala utilizare a sulfenonei constă în combaterea acarienilor în pomicultură :



Schema tehnologică de fabricare a *p*-clorfenil-fenilsulfonei (fig. 3) constă în deshidra-

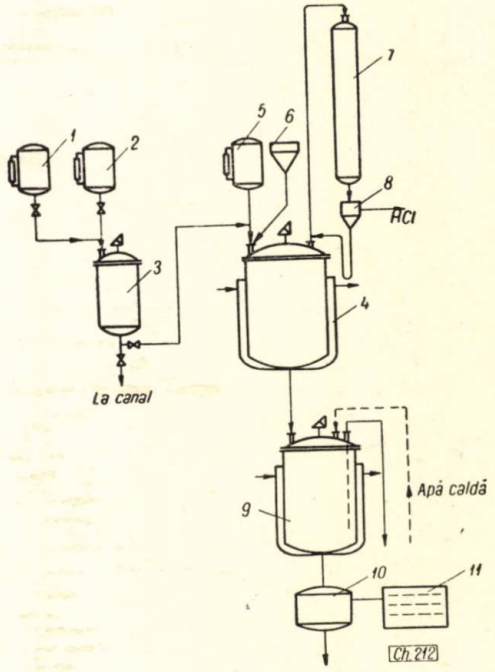
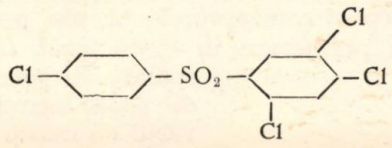


Fig. 3. Schema tehnologică de fabricare a *p*-clorfenil-fenilsulfonei :

1 — vas de măsură benzen-sulfoclorură ; *2* — vas de măsură H_2SO_4 ; *3* — vas de deshidratare; *4* — reactor; *5* — vas de măsură clorbenzen ; *6* — buncăr catalizator ; *7* — răcitor; *8* — separator; *9* — vas de spălare; *10* — filtru; *11* — uscător.

tarea benzensulfoclorurii cu acid sulfuric în vasul de deshidratare *3*. În continuare, benzensulfoclorura trece în reactorul *4*, unde din vasul de măsură *5* se adaugă cantitatea necesară de clorbenzen și catalizatorul din buncărul *6*. Prin încălzirea lentă a amestecului sub agitare și menținere la 200—220°C un timp anumit pentru desăvîrșirea reacției se degajă acid clorhidric care antrenează o cantitate apreciabilă de clorbenzen, care este condensată în răcitorul *7* și reintră în circuit prin intermediul separatorului *8*. După terminarea reacției și răcire pînă la ~ 90°C, amestecul de reacție se trece în vasul spălător *9*, unde sub agitare se spală cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a ionului clor. Apele de spălare se sifonează la canal. După spălare, masa de reacție se lasă să se răcească sub agitare continuă, apoi se filtrează prin filtrul *10*, iar precipitatul se usucă în uscătorul *11*.

Un compus similar sulfenonei este 2,4,5-triclorfenil-4'-clorfenilsulfona, cunoscut sub denumirea de Tedion :

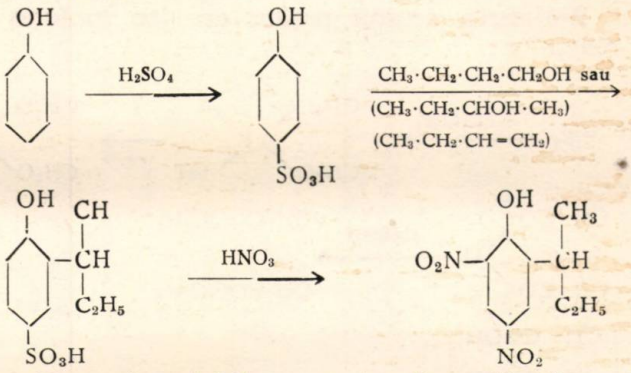


Prepararea este similară sulfenonei, plecînd de la sulfoclorura 1,2,4-triclorbenzenului [1]. Acest compus are, pe lîngă activitatea acaricidă, şi o apreciabilă acţiune ovicidă, remanenţă mare (pînă la opt săptămîni) şi toxicitate redusă pentru om şi animale cu sînge cald [19]. Una dintre materiile prime de bază — 1,2,4-triclorbenzenul — poate fi obţinută din izomerii inactivi ai HCH, prin dehidroclorurare termică.

Gama acaricidelor este foarte largă ; cu toate că selectivitatea lor este foarte specifică, producţiile respective sînt limitate, deoarece unele insecticide organo-fosforice importante şi cu utilizare largă au şi proprietăţi acaricide remarcabile.

O altă clasă de insecticide, cu aplicaţii în special în combaterea păduchelui din San José *(Aspidiotus perniciosus)*, o constituie dinitroderivaţii. În prezent se folosesc în acest scop cantităţi mari de dinitro-ortocrezol — unul dintre cele mai vechi insecticide aplicate. S-a impus în acest sens o serie de alţi dinitroderivaţi cu structură similară, avînd ca substituent în poziţia orto- grupări alchilice omologe. Unul dintre produsele care au găsit aplicare şi a căror perspectivă de utilizare este în continuă creştere este 4,6-dinitro-*o*-sec-butilfenolul (DNBF). Acesta poate înlocui cu succes dinitro-orto-crezolul, în combaterea păduchelui din San José, în tratamentele de iarnă, alternativ cu uleiul horticol.

Prepararea acestui produs [39] se face în mai multe faze uşor de realizat, conform schemei :

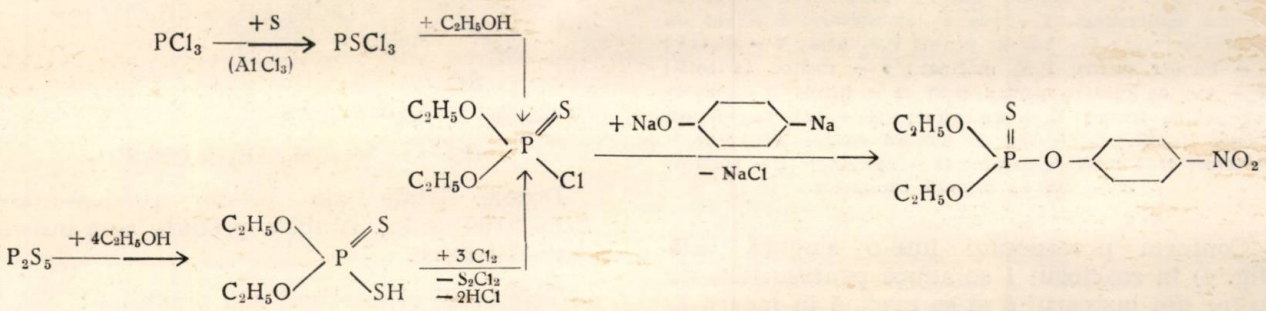


Faza de alchilare poate fi realizată cu *n*-butanol, sec-butanol sau 1,2-butilenă. Acidul *p*-fenolsulfonic poate fi obţinut şi din acidul *p*-clorbenzensulfonic, la valorificarea deşeurilor de la fabricarea DDT-ului. Aplicarea acestui procedeu cu folosirea la alchilare a 1,2-butilenei ar avea consecinţe favorabile asupra preţului de cost al produsului.

Apariţia insecticidelor organo-fosforice după cel de-al doilea război mondial a însemnat o nouă etapă în protecţia chimică a plantelor. Numai în cîţiva ani, datorită multiplelor posibilităţi de utilizare, o serie de compuşi organici ai fosforului şi-au găsit o largă aplicare.

Importanţa insecticidelor organo-fosforice rezidă şi în faptul că au şi acţiune acaricidă, aplicarea lor permiţînd obţinerea unui efect multiplu. Unele insecticide organo-fosforice au şi o pronunţată acţiune sistemică.

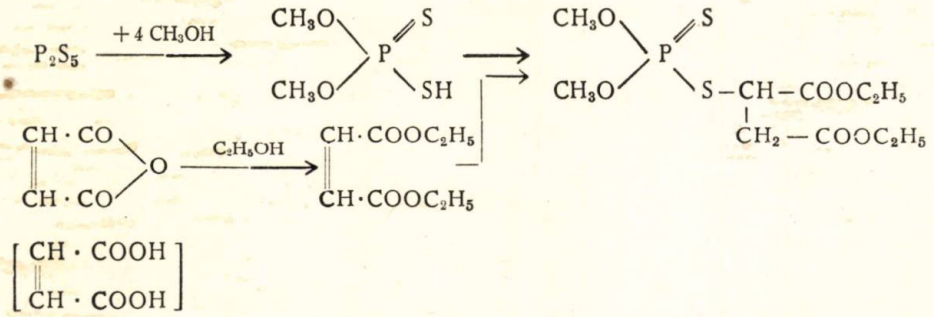
Cel mai important insecticid organo-fosforic, utilizat în ciuda toxicităţii sale ridicate pentru om şi animale cu sînge cald (LD_{50} = 7—10 mg/kg), este Parathionul (*p*-nitrofenil-dietiltiofosfat). El se obţine pe două căi, pornind de la materii prime diferite, conform schemei :



Pornind de la PCl_3, randamentele sînt mai mari decît în cazul cînd se porneşte de la P_2S_5. Calea obţinerii Parathionului pornind de la pentasulfura de fosfor este interesantă deoarece prin reacţia pentasulfurii cu alcooli se formează dialchilditiofosfaţi — una dintre materiile prime de bază pentru o serie de insecticide organo-fosforice cu toxicitate mai mică pentru om şi animale cu sînge cald. Încă un argument în favoarea reacţiei cu pentasulfura de fosfor îl constituie faptul că Metilparathionul (*p*-nitrofenil dimetiltiofosfat), avînd toxicitatea de ~ 5—7 ori mai redusă decît Parathionul, necesită după schema cu P_2S_5 acid dimetilditiofosforic, care stă şi la baza altui insecticid organo-fosforic cu toxicitate scăzută pentru

om şi animale cu sînge cald (LD_{50} = 500—1 500 mg/kg — Malathionul [*0,0*-dimetil-S-(1,2-dicarboetoxietil) ditiofosfat].

Realizarea acestui produs are loc conform reacţiilor :



Tehnologia se poate realiza în două faze, cu izolarea acidului dimetilditiofosforic, sau numai într-o singură fază, fără izolarea lui [40].

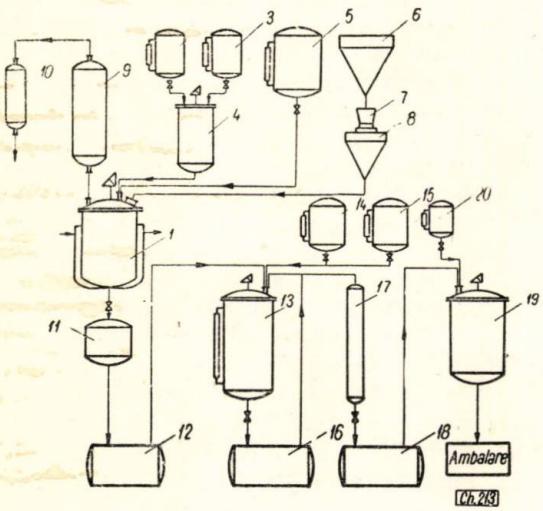


Fig. 4. Schema tehnologică de fabricare a Malathionului într-o singură fază :

1 — reactor; *2* — vas de măsură metanol; *3* — vas de măsură dietilmaleat; *4* — vas de amestecare; *5* — vas de măsură solvent ; *6* — buncăr pentru P_2S_5 brut ; *7* — moară ; *8* — buncăr pentru P_2S_5 măcinat ; *9* — răcitor cu solă ; *10* — vas de captare pentru H_2S; *11* — filtru; *12* — rezervor pentru filtrat; *13* — extractor; *14* — vas de măsură soluţie Na_2CO_3 ; *15* — vas de măsură soluţie NaCl ; *16* — rezervor; *17* — turn de uscare; *18* — rezervor; *19* — reactor; *20* — vas de măsură emulgator.

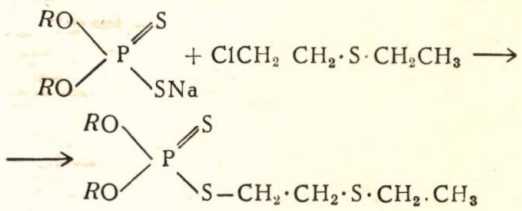
Conform procedeului într-o singură fază (fig. 4) în reactorul *1* se aduce pentasulfura de fosfor din buncărul *6* şi se macină în moara 7, trecînd în buncărul intermediar *8*. În reactor se introduce în prealabil solventul. Sub agitare continuă se adaugă treptat din vasul de amestecare *4* amestecul în prealabil preparat de ester dietilmaleic şi metanol, la temperatura de 60—65°C. După adăugarea acestui amestec, temperatura se ridică la 70°C, menţinîndu-se la această valoare un timp anumit, pînă la desăvîrşirea reacţiei. Reactorul *1* este prevăzut cu răcitor cu solă *9*, urmat de un vas de captare pentru hidrogenul sulfurat *10*. Masa de reacţie se filtrează apoi pe filtrul *11*, iar filtratul trece în rezervorul *12*, de unde este trimis la prelucrare în extractorul *13*. După spălare cu soluţie 10 % de sodă introdusă din vasul de măsură *14* urmează spălarea cu soluţie concentrată de clorură de sodiu, introdusă din vasul *15*. Soluţia de Malathion în dizolvantul utilizat la reacţie se trece în rezervorul intermediar *16*, apoi prin turnul de uscare *17*, în rezervorul *18*. De aici se introduce în reactorul *19* unde, prin amestecare cu emulgatorul din vasul de măsură *20*, rezultă concentratul emulsionabil de Malathion.

În prezent insecticidul Malathion urmează ca importanţă Parathionului şi perspectivele sale de utilizare sînt în continuă creştere.

Pe baza dialchilditiofosfaţilor, o serie de noi insecticide s-au dovedit deosebit de active, unele avînd toxicitate mică pentru om şi animale cu sînge cald [1].

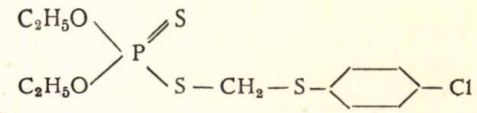
Dezvoltarea insecticidelor pe bază de ditiofosfaţi va ridica în viitor problema recuperării şi valorificării cantităţilor mari de hidrogen sulfurat care rezultă la formarea dialchilditiofosfaţilor.

Dintre produsele noi fac parte : Intrathionul, sau M-81 (*o,o*-dimetil-2-etilmercaptoetil-ditiofosfatul), Disistonul, sau M-74 (*o,o*-dietil-2-etilmercaptoetil-ditiofosfatul), care se obţin prin reacţia 2-clordietilsulfurii cu sărurile acizilor dialchilditiofosforici :



Dozele letale ale acestor produse sînt $LD_{50} > 100$ mg/kg. Ambele produse sînt insecticide sistemice.

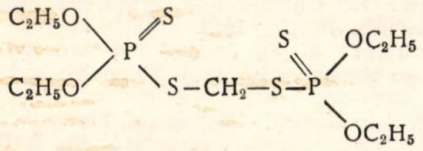
Trithionul şi analogul său dimetilat :



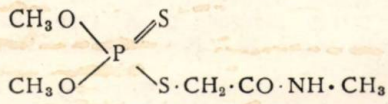
au acţiune de contact şi acaricidă, avînd LD_{50} = 100—200 mg/kg.

Ethionul [metilen-bis-(*o,o*-dimetilditiofosfat)] se obţine cel mai simplu din acidul dietilditio-

fosforic şi formaldehidă, fiind un insecticid de contact cu un efect acaricid pronunţat :

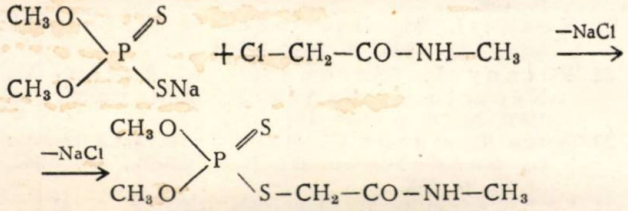


Rogorul (Fosfamid, Dimetoat) este *o,o*-dimetil-S-(*N*-metil-carbamoilmetil) fosforoditioat :



şi are toxicitate mică (LD_{50} = 100—600 mg/kg).

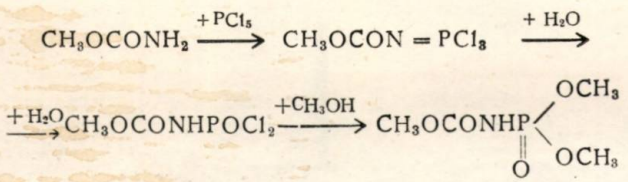
Rogorul se obţine pe baza reacţiei dialchilditiofosfaţilor cu metilcloracetamidă, în mediu de solvent :



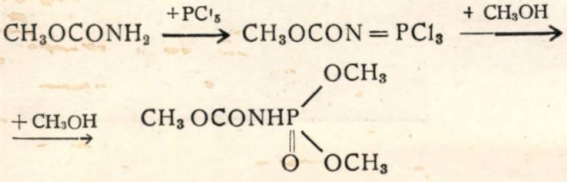
Thimetul (*o,o*-dimetil-S-etilmercaptoetil-ditiofosfatul) este folosit pentru tratarea seminţelor de bumbac înainte de însămînţare.

Thimetul are acţiune sistemică şi nu lasă reziduuri toxice în plante ; la manipulare şi aplicare necesită însă precauţie mare, avînd în vedere toxicitatea sa ridicată (LD_{50}=2—4mg/kg).

Preparate interesante din punct de vedere toxicologic se găsesc şi în alte clase de compuşi organici ai fosforului. Astfel, noul compus sistemic K-20-35, cu acţiune selectivă asupra gărgăriţei sfeclei, nu are acţiune de contact şi este practic inofensiv pentru animalele cu sînge cald. Tratarea seminţelor sfeclei de zahăr înainte de însămînţare apără plăntuţele de gărgăriţă pînă cînd se dezvoltă suficient. Pentru obţinerea acestui preparat s-au stabilit două procedee :

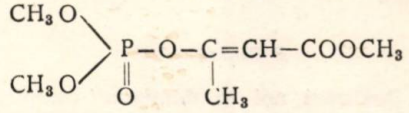


(*a*)



(*b*)

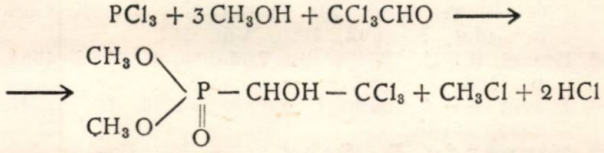
Fosdrinul — 1-metoxicarbonil-1-propen-2-il-dimetilfosfat :



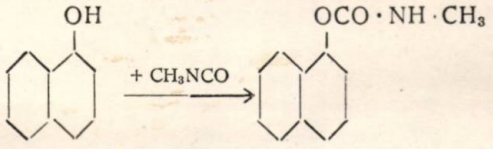
prezintă avantajul de a fi un insecticid sistemic şi de a nu lăsa reziduuri toxice după 48 ore de la tratare, fiind din acest punct de vedere indicat pentru tratamente neprevăzute înainte de recoltare. Toxicitatea sa ridicată (LD_{50} = = 8,9 mg/kg) impune însă o rezervă în ceea ce priveşte aplicarea.

Dipterexul sau Clorofosul (*o,o*-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloretilfosfonatul) se foloseşte pe scară largă pentru combaterea muştelor rezistente la DDT, a larvelor de hipodermă şi a unor dăunători în agricultură. Toxicitatea mică pentru om şi animale cu sînge cald ($LD_{50} \cong$ $\cong$ 500 mg/kg) permit folosirea preparatului în cele mai diferite condiţii. Solubilitatea în apă uşurează, de asemenea, utilizarea sa.

Fabricarea se efectuează, de preferinţă, într-o singură fază, pornind de la triclorură de fosfor, metanol şi cloral anhidru, cu formarea intermediară a dimetilfosfitului, conform reacţiei :



În ultimul timp, dintre insecticidele noi s-au impus esterii acizilor carbamici. Cel mai reprezentativ din această clasă, cu perspective de utilizare în agricultură şi silvicultură, este Sevinul (1-naftil-*N*-metilcarbamatul). Acest produs se caracterizează printr-o toxicitate mică faţă de om şi animale cu sînge cald, precum şi faţă de unele insecte utile. Se obţine prin condensarea α-naftolului cu metilizocianat [41], conform schemei :



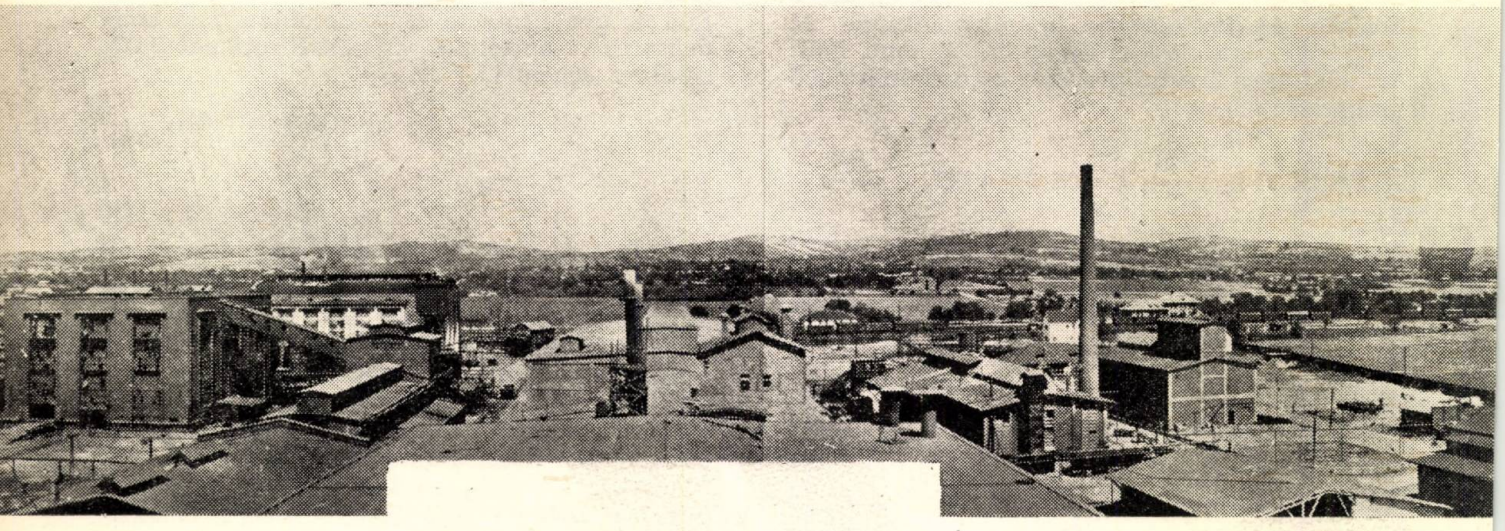
Eficacitatea stabilită faţă de un număr mare de dăunători, pentru cele mai variate culturi, asigură utilizarea din ce în ce mai largă [42].

Sortimentul insecticidelor organice de sinteză este mult mai bogat decît cel menţionat. Pentru următorii 2—3 ani perspectivele fabricării în ţara noastră se conturează pe linie ascendentă. Datorită noilor preparate, într-un viitor apropiat se vor clarifica o serie de probleme nelămurite în prezent. Astfel, se cercetează intens obţinerea de compuşi cu activitate sistemică şi efect rapid pentru combaterea in-

sectelor rozătoare. De asemenea, insecticidele microbiene par a rezolva unele aspecte ale selectivității.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Realizări noi în domeniul compușilor chimici pentru combaterea dăunătorilor din agricultură. Academia R.P.R., Biblioteca analelor romîno-sovietice, seria tehnică, nr. 80—81, București, 1961.
2. Florescu M., Rev. Chim., 1960, nr. 8, p. 435.
3. * * *, Dezvoltarea agriculturii în Republica Populară Romînă, Ministerul Agriculturii și Silviculturii, Edit. Agro-Silvică de Stat, București, 1958.
4. Popa C., Rev. Chim., 1961, nr. 4, p. 211.
5. Săvulescu Tr., Săvulescu O., Tratat de Patologie Vegetală, vol. I, Editura Academiei R.P.R., 1959.
6. * * *, Brevet R.F.G. 1044789 din 13.12.1957.
7. Popa C., Velniceru A., Rev. Chim. 1960, nr. 7, p. 375.
8. Ionescu E., Man M., Sîrbu C., Rev. Chim., 1959, nr. 10, p. 578—582.
9. Hunt G. M., Garrat G. A., Wood Preservation, Edit. Mc. Graw Hill, Toronto-London, 1953, ediția II.
10. Orlov V. I. și colab., Jurnal vsesoiuznogo himicescogo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, 1960, nr. 3, p. 269.
11. * * *, Protecția plantelor în sprijinul zonării producției agricole în R.P.R., Editura Academiei R.P.R., București, 1960.
12. Morozova M. A., Kolțov N. S., Neorganiceskie insectițidî. Sb. funghițidî i zootidî, Goshimizdat, Moskva, 1960, Vîp. 167.
13. Brevet R.F.G. 753421 din 7.09.1939, C. Z. *5*, 1954, p. 1103.
14. Brevet S.U.A. 2636831 din 28.04.1953, C. A. *47*, 1953, 10187.
15. Fernando F., Schwartz F., Anales fac. med. Montevideo, 1950, 35, p. 1151 ; C. A. *47*, 1953 (2936).
16. Young D. W., Jowa state Coll., J. Sci., 1954, 28, p. 424—425.
17. Ash A. H., Carr E. H., Agr. Chem. 1953, 8, 7, p. 42—107.
18. Cruz E. E., Garcia A. C., Philipp, J. Agr. 1956, 19, p. 201—208, (Weed Abstracts 1956, p. 159).
19. Fürst H., Chemie und Pflanzenschutz, Verlag Technik Berlin, 1959.
20. Bezuglîi S. F., Jurnal vsesoiuznogo himicescogo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, 1960, nr. 3. p. 298—306.
21. * * *, Agricultural Chemicals, 1960, nr. 3, p. 37.
22. * * *, Dustî, emulsii i suspenzii. Sb. NIUIF, Goshimizdat, Moskva, 1955.
23. Sergheev E. V., Himiceskaia promîșlenosti, 1959, nr. 4, p. 29—33.
24. Brevet R.F.G. 891841 ; C. A. 1955, 10571.
25. Brevet S.U.A. 2886606 ; C. A. 1959, 19971.
26. Anghelescu N., Rev. Chim., 1960, nr. 8, p. 458—463.
27. Popa C., Rev. Chim., 1958, nr. 9, p. 484.
28. Belikova N. A., Volfson I. G., Kuznețova K. V., Melnikov N. N., Person A. I., Plate A. F., Preanișnikova M. A., Jurnal prikladnoi himii, 1960, nr. 2, p. 454—463.
29. Brevet S.U.A., 2650942 din 1.09.1953.
30. Kogan L. M., Jurnal obșcei himii, 1958, nr. 1, p. 159.
31. Kogan L. M., Burmakin N. M., J. prikl. himii, 33, 1960, p. 1653—1660.
32. Pogany I., Ciorănescu E., Avram M., Necșoiu I., Bodea F., Rev. Chim., *11*, 1960, nr. 8, p. 446—451.
33. Bota T., Bucur C., Drimuș I., Stănescu L., Săndulescu D., Rev. Chim., *12*, 1961, nr. 8, p. 503.
34. * * *, Agricultural Chemicals, 1959, 2, p. 41.
35. * * *, Organiceskie insectofunghițidî. Sb. NIUIF, Goshimizdat, Moskva, 1955.
36. Bardișev I. I., Ghidroliznaia i lesohimiceskaia promîșlennosti, 1955, nr. 8, p. 14—15.
37. Elkin D. I., Ghidroliznaia i lesohimisceskaia promîșlennosti, 1955, nr. 8, p. 15—16.
38. Phillipp M. A., Ind. Chem. 1954, *30*, p. 122—124.
39. Brevet brit. 650906 din 1951 ; C. A. 1951, 9561.
40. * * *, Himiceskie sredstva zașcitî rastenii, Sb. NIUIF, Gozhimizdat, Moskva, 1961.
41. Skraba W. J., Young F. G., J. of Agricultural and Food. Chem., 1959, *9*, p. 612.
42. * * *, World crops, 1959, 2, p. 9.



Uzina de îngrășăminte chimice „P. Poni"
(vedere parțială)

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Pentru fabricarea sulfurii de carbon se foloseau pînă acum, ca sursă de carbon, cărbunii sau gazul metan. La nivel de laborator, s-a pus recent la punct un procedeu care folosește ca materie primă uleiurile grele, datorită avantajelor tehnologice și economice pe care le prezintă fabricarea sulfurii de carbon din sulf și fracțiuni petrolifere grele. Conținutul redus de hidrogen al acestor fracțiuni ($C : H \simeq 1 : 1$) față de metan duce la formarea unor cantități considerabil reduse de hidrogen sulfurat și, ca urmare, la o scădere a consumului de sulf la aproximativ jumătate în comparație cu cel realizat în cazul folosirii gazului metan ca sursă de carbon. Micșorarea cantității de hidrogen sulfurat format permite reducerea la jumătate a instalațiilor de purificare a sulfurii de carbon. Toate aceste avantaje duc la reducerea cheltuielilor de investiții cu aproximativ 25%, față de o instalație de capacitate de producție egală pe gaz metan, și la reducerea cheltuielilor de fabricație cu aproximativ 15%. Dacă la toate aceste avantaje se mai adaugă și cel al reducerii consumului specific de sulf, apare evident faptul că în foarte scurt timp instalațiile pentru fabricarea sulfurii de carbon se vor amplasa în preajma rafinăriilor, de unde vor prelua fracțiuni grele, iar sulfura de carbon, ca atare, va figura pe lista produselor petrochimice.

★

Eliminarea bioxidului de carbon dintr-un amestec de gaze constituie o problemă atît în industria amoniacului cît și în industria petrochimică, sub aspectul reducerii cheltuielilor antrenate de folosirea apei sub presiune sau a monoetanolaminei ca solvent. Dintre numeroșii solvenți încercați, cele mai bune rezultate au fost obținute cu : carbonatul de propilenă, triacetatul glicerinei, acetatul butoxietilenglicolului și acetatul butoxitrietilenglicolului. În acești solvenți, absorbția bioxidului de carbon se face sub presiune, în turnuri de absorbție în contracurent, iar desorbția prin detentă cu recircuitarea solvenților. Hidrogenul și azotul — fiind foarte puțin solubili în acești solvenți — pot fi folosiți la purificarea gazelor de sinteză cu un conținut ridicat de bioxid de carbon.

Pe baza încercărilor efectuate la nivel de pilot, cheltuielile legate de eliminarea bioxidului de carbon prin utilizarea acestor solvenți sînt mai reduse cu aproximativ 40% față de cele ale procedeului de purificare cu apă sub presiune.

★

Recent a fost pusă în funcțiune o instalație pentru fabricarea magneziului metalic, cu o capacitate de producție de 6 000 t/an, folosind ca materie primă dolomita și ca agent de reducere a oxidului de magneziu ferosiliciul. Vechiul procedeu de calcinare a dolomitei, urmat de separarea oxidului de magneziu și clorurarea acestuia pentru obținerea clorurii de magneziu, care era supusă electrolizei, necesită investiții mari ; aceste investiții nu sînt economice decît la capacități de producție foarte mari. Noul procedeu înlocuiește operația de clorurare și cea de electroliză, cu o reducere termică, și renunță complet la separarea celor doi oxizi din dolomita calcinată. Dolomita este calcinată în cuptoare rotative și apoi măcinată și amestecată cu ferosiliciu. Amestecul este comprimat în brichete care sînt introduse în cuptorul de reducere. Acesta este prevăzut cu un condensator. Întreaga instalație este perfect etanșă și funcționează sub vid. După umplerea cuptorului acesta se încălzește și are loc reducerea oxidului de magneziu cu formare de magneziu metalic, care sublimă în stare foarte pură pe pereții condensatorului, și oxizi de calciu și fier, care rămîn în zgură. După terminarea reducerii, condensatorul este încălzit și metalul este cules în stare topită la partea inferioară a acestuia, de unde este turnat în lingouri.

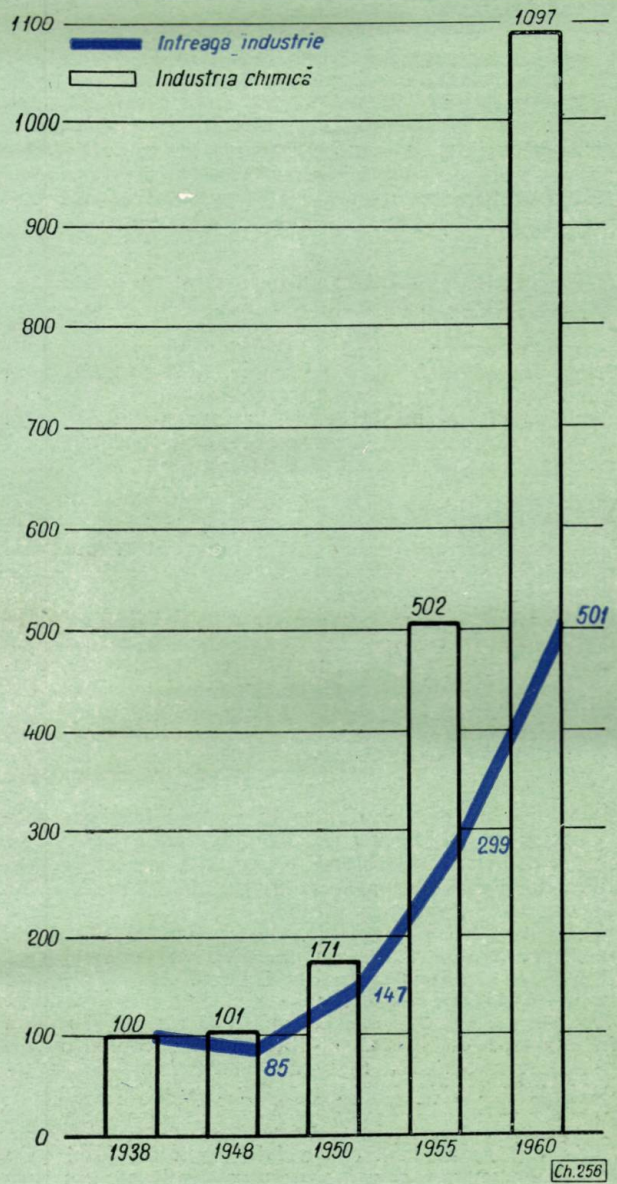


Fig. 1. Dinamica producției industriale în perioada 1938—1960 în R.P.R.

Reziduurile rămase la minele de cărbuni, conţinînd pînă la 5% aluminiu, sînt valorificate prin tratare cu acid sulfuric concentrat. Şlamul format este filtrat pentru separarea silicei şi a altor impurităţi solide şi apoi supus cristalizării în cristalizoare mari, prevăzute cu agitatoare. Cristalele de sulfat de aluminiu rezultate, şi care au un conţinut redus de fier, sînt separate cu ajutorul filtrelor rotative. Utilajele sînt confecţionate din aceleaşi materiale rezistente la acizi ca şi în instalaţiile pentru fabricarea sulfatului de aluminiu din bauxită. Din sulfatul de aluminiu astfel rezultat se poate obţine prin descompunere termică alumină cu recuperarea acidului sulfuric, sub formă de SO_3, care este refolosit. Acest procedeu pare mai avantajos decît procedeul Bayer — în care alumina este obţinută prin solubilizarea bauxitei cu hidroxid de sodiu — şi poate fi aplicat la obţinerea aluminei din argilă.

★

Pentru fabricarea fenolului din toluen se află în curs de construcţie o instalaţie a cărei capacitate de producţie este de 16 000 t/an. Instalaţia comportă două secţii : una de oxidare a toluenului la acid benzoic şi cealaltă de transformare a acidului benzoic în fenol, cu recircularea acidului benzoic netransformat. Unul dintre principalele avantaje ale acestui procedeu este absenţa aproape completă a subproduselor.

★

Conductele de aluminiu au început să fie folosite experimental în forajul petrolului. Datorită densităţii reduse a aluminiului în comparaţie cu a oţelului cu o aceeaşi cantitate de ţevi ca greutate, au putut fi realizate foraje de 3 000 m adîncime, faţă de 2 100 m în cazul oţelului. Un alt avantaj al folosirii de conducte de foraj din aluminiu constă în economia de energie şi de forţă de muncă, care se realizează în comparaţie cu cea consumată la forajul obişnuit.

★

Pentru fabricarea oxidului de zinc de bună calitate în condiţii avantajoase a fost pusă recent în funcţiune o instalaţie pilot, cu o capacitate de producţie de 6 000 t/an, care funcţionează după următorul procedeu: deşeurile de zinc sînt topite iar zincul lichid este introdus într-o cameră de vaporizare, în care acesta trece în stare de vapori, în timp ce impurităţile, constituite în principal din aluminiu, rămîn în zgură. Vaporii de zinc sînt supuşi unei fracţionări pentru separarea metalelor grele şi numai după această purificare sînt oxidaţi la oxid de zinc.

★

Datorită utilizărilor din ce în ce mai largi pe care le are acidul acrilic în fabricarea produşilor macromoleculari, problema depozitării şi a transportului lui devine din ce în ce mai acută, întrucît, chiar în cantitate de cîteva grame, polimerizarea în bloc poate avea loc cu explozie. Dintre toţi inhibitorii de polimerizare cercetaţi, monometileterul hidrochinonei îi asigură stabilitatea cea mai bună. Acest inhibitor prezintă, de asemenea, şi avantajul de a putea fi dozat cu uşurinţă printr-o metodă analitică simplă şi rapidă în amestec cu acidul acrilic. Metoda constă într-o nitrozare selectivă a monometileterului hidrochinonei cu formarea unei colorauii galbene caracteristice.

★

Din lignina rămasă de la fabricarea celulozei prin procedeul Kraft se obţine dimetilsulfură, din care prin oxidare se obţine dimetilsulfoxidul. De asemenea, tot prin valorificarea ligninei se obţine şi metilmercaptanul. Dimetilsulfura este folosită ca atare, drept agent odorant pentru gaze, iar dimetilsulfoxidul ca materie primă în industria fibrelor sintetice, a insecticidelor, în rafinarea petrolului, ca lichid de frînă etc. Metilmercaptanul este folosit la fabricarea metioninei, care este din ce în ce mai mult folosită ca adjuvant de creştere în hrana păsărilor.

Butendiolul a devenit în ultimul timp, de la o simplă curiozitate de laborator, un produs de mare tonaj, datorită unui nou procedeu de reducere catalitică, care a permis industrializarea lui. El se produce prin condensarea acetilenei cu formaldehidă, la presiuni şi temperaturi ridicate, în aceste condiţii obţinîndu-se butandiolul, care prin adiţie de hidrogen este trecut la butendiol.

Butendiolul este folosit ca intermediar în industria polimerilor (inclusiv a poliuretanilor şi a răşinilor epoxi), în industria ierbicidelor şi a insecticidelor şi se întrevăd posibilităţi de utilizare în fabricarea de răşini incombustibile, de cauciucuri sintetice şi de polimeri acrilici.

★

Institutul de cercetări din domeniul chimiei macromoleculare din Brno a pus la punct un procedeu pentru obţinerea cauciucului siliconic, care prezintă un deosebit interes pentru industria electrotehnică. Cauciucul siliconic păstrează proprietăţile sale pînă la temperaturi de 300°C, în timp ce cauciucul natural sau cel sintetic îşi menţine aceste proprietăţi numai pînă la 125°C. În ceea ce priveşte limita inferioară de temperatură, cauciucul siliconic rezistă în bune condiţii pînă la —65°C. De asemenea, cauciucul siliconic prezintă o mare rezistenţă faţă de radiaţii, fapt pentru care el este folosit la izolarea reactorilor atomici.

★

Recent a fost construită şi pusă în funcţiune o modernă instalaţie pentru fabricarea acidului citric prin biosinteză, folosind ca materie primă melasa rezultată ca subprodus în fabricarea zahărului. Drept microorganism de fermentaţie se foloseşte un mutant de *Aspergillus niger* adaptat pentru fermentaţia în profunzime, fără formare de produşi secundari. Melasa din rezervorul de stocare, care are o capacitate de ~ 12 000 m^3, este pompată într-un vas de amestec de 250 l, în care este diluată cu apă ; de aici mediul de cultură este trecut printr-un sterilizator continuu, în care melasa este sterilizată la temperaturi între 100 şi 150°C. Sterilizatorul este un schimbător de căldură în trei trepte, din care în treapta a treia melasa sterilizată este răcită preîncălzind soluţia nesterilă. După acest sterilizator soluţia de melasă mai este trecută printr-un schimbător de căldură, din care este trimisă la fermentatoare. Instalaţia de fermentaţie este alcătuită din 12 fermentatoare a 120 000 l fiecare, confecţionate din oţel inoxidabil, ca de altfel şi restul instalaţiei care vine în continuare în contact cu acidul citric. Pentru a stabili parametrii optimi de fermentaţie la două dintre cele 12 fermentatoare, turaţia agitatoarelor şi diametrul lor poate fi variat de la o şarjă la alta, fără modificări de instalaţie. Pe axul agitatorului sînt montate cîte două agitatoare cu cîte şase palete fiecare, unul la partea inferioară şi altul la partea superioară a fermentatorului. Aerul este introdus steril, în debit controlat, prin inele de distribuţie aşezate în partea de jos a fermentatorului.

Pentru evitarea formării acidului piruvic şi a altor produse secundare în timpul fermentaţiei — produse a căror existenţă implică operaţii suplimentare de separare — condiţiile metabolice ale microorganismului sînt sever controlate în timpul fermentaţiei. După terminarea ciclului de fermentaţie, care durează mai puţin de şapte zile, masa rezultată este filtrată printr-un filtru rotativ, pentru separarea miceliului ; apoi, în soluţia de acid citric, se adaugă lapte de var pentru precipitarea citratului de calciu. Temperatura şi durata de adăugare a laptelui de var determină mărimea cristalelor şi gradul de impurităţi pe care le antrenează. Cristalele de citrat de calciu, separate cu ajutorul unui filtru rotativ, sînt tratate cu acid sulfuric. O nouă filtrare separă sulfatul de calciu de acidul citric, care este apoi decolorat cu ajutorul cărbunelui activ, concentrat sub vid şi cristalizat. Cristalele sînt separate prin centrifugare.

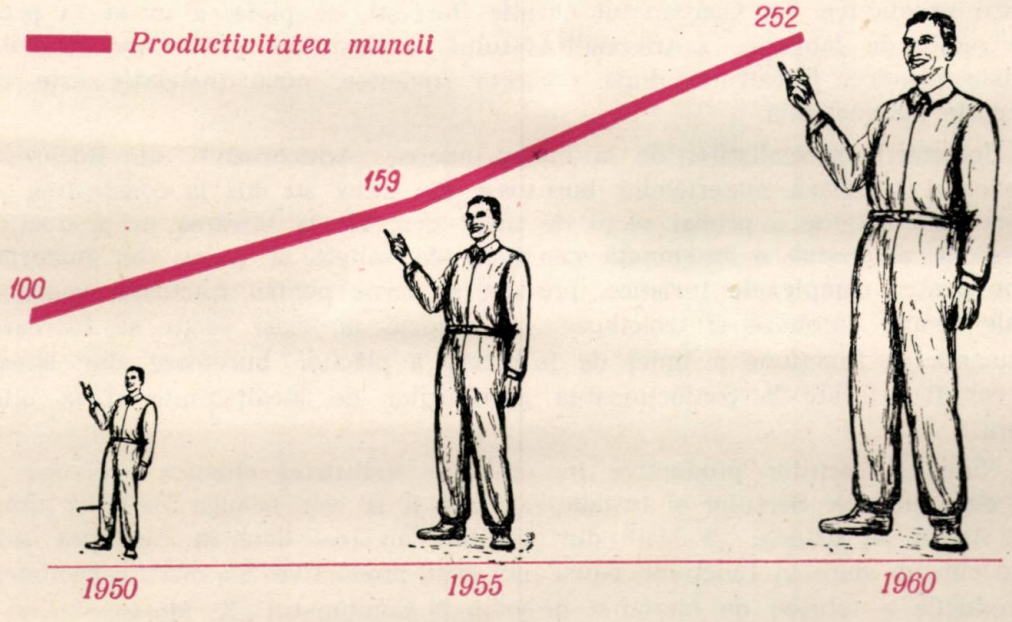
Colectivele de muncă din industria chimică continuă cu însufleţire întrecerea socialistă pentru traducerea în viaţă a angajamentelor luate în cinstea aniversării partidului şi a zilei de 23 August. Veştile sosite din unităţile diferitelor sectoare ale industriei chimice scot în evidenţă succesele obţinute în ultimul timp pe linia sporirii producţiei, a îmbunătăţirii calităţii sortimentelor şi a obţinerii de însemnate economii peste plan.

PLANUL PE SEMESTRUL I ÎNDEPLINIT ÎNAINTE DE TERMEN

Lucrătorii din industria chimică au îndeplinit cu patru zile înainte de termen planul producţiei globale pe primul semestru al anului 1961. Comparativ cu aceeaşi perioadă a anului trecut, colectivele întreprinderilor chimice au produs în plus cu peste 45 000 t produse sodice, cu mai mult de 80 000 t îngrăşăminte chimice, cu aproape 23 000 t acid sulfuric, cu peste 460 t fire şi fibre sintetice, cu 2 200 t materiale plastice şi răşini sintetice şi alte produse. Valoarea producţiei realizate este cu circa 870 milioane lei mai mare faţă de semestrul I al anului 1960.

Pe seama reducerii preţului de cost s-au obţinut în primele cinci luni ale anului economii peste plan în valoare de 26 400 000 lei la întreaga producţie marfă.

Încă de la data de 21 iunie a.c. colectivul Combinatului chimic de la Borzeşti lucra în contul semestrului II. Calitatea unor produse fabricate a sporit



Creşterea productivităţii muncii în industria chimică.

simţitor. La hexacloran, de pildă. s-a obţinut 14% substanţă activă faţă de 12%, soda conţine în prezent 96,4% hidroxid de sodiu faţă de 93%.

Elanul de muncă al colectivului Uzinei chimice din Rîşnov în frunte cu comuniştii a dus la realizarea planului semestrial cu 14 zile înainte de termen, obţinîndu-se totodată economii în valoare de 611 000 lei.

Colectivul uzinei „Victoria"-Floreşti, care a îndeplinit planul semestrial înainte de termen, a produs în primele şase luni ale anului cu aproape 14 000 bucăţi mai multe anvelope moto-auto şi agricole, faţă de aceeaşi perioadă a anului trecut. Acest succes se datoreşte în bună parte folosirii mai judicioase a maşinilor, introducerii de metode noi privind amestecul de cauciuc precum şi altor măsuri tehnico-organizatorice.

Cu 18 zile înainte de termen a fost îndeplinit planul semestrial şi la fabrica „Colorom" din Codlea, unde producţia de coloranţi a fost depăşită cu 134 t, realizîndu-se şi 17 noi coloranţi cu rezistenţă superioară. În fruntea întrecerii socialiste se află brigăzile de producţie conduse de Ion Mihăilă, Lidia Bergel şi Gheorghe Lungu. Peste 765 t de negru de fum şi peste 100 t de alte produse au fost realizate în plus faţă de planul pe semestrul I la uzinele „Nicolae Teclu" din Copşa Mică. Cele mai însemnate succese au fost obţinute aici de muncitorii fruntaşi Ioan Hodade, Vasile Duma, Radu Dumitru şi Adalbert Czika.

La 26 iunie a.c. chimiştii Combinatului chimic Făgăraş au raportat îndeplinirea planului semestrial. Chimiştii din Făgăraş au trimis sectorului agricol cu 200 t îngrăşăminte peste prevederile planului. Folosind raţional materiile prime, materialele şi combustibilul, colectivul combinatului a realizat economii peste plan în valoare de aproximativ 2 000 000 lei.

Muncitorii, inginerii şi tehnicienii Combinatului chimic din oraşul Victoria au raportat îndeplinirea planului semestrial cu 14 zile înainte de termen.

NOI SECŢII ŞI INSTALAŢII PRODUCTIVE

În ultimul timp, industria noastră chimică s-a îmbogăţit cu noi secţii şi instalaţii productive. La Combinatul chimic Borzeşti, de pildă, a intrat în producţie secţia de fabricare a tricrezilfosfatului — plastifiant pentru industria de materiale plastice. Construită după proiecte sovietice, noua instalaţie este în bună parte automatizată.

Cercetările specialiştilor de la întreprinderea „Anticoroziv" din Bucureşti în domeniul fabricării materialelor buretoase din latex au dus la construirea şi punerea în funcţiune a primei secţii de acest gen. De la intrarea în producţie, noua secţie a produs o însemnată cantitate de saltele şi perne din material buretos pentru complexele turistice, precum şi perne pentru tractoare, vagoane de cale ferată, autobuze şi troleibuze. În cadrul aceleiaşi secţii se lucrează la punerea în funcţiune a liniei de fabricare a plăcilor buretoase din latex, care vor fi utilizate la confecţionarea garniturilor de încălţăminte şi în alte domenii.

Numărul secţiilor productive în unităţile industriei chimice organice a sporit de asemenea. Secţiilor şi instalaţiilor noi li se vor adăuga în scurt timp altele. Astfel, la uzinele „9 Mai" din capitală au fost date în funcţiune sau sînt în curs de dare în funcţiune patru noi secţii productive. S-a mărit capacitatea de producţie a fabricii de bicromat de sodiu la Combinatul „K. Marx".

CÎMP TOT MAI LARG DE UTILIZARE A MATERIALELOR PLASTICE

Materialele plastice sînt tot mai mult întrebuinţate în sectorul de construcţii. Pe şantierele Complexului chimic de pe valea Trotuşului ele înlocuiesc în cantităţi tot mai mari metalele feroase şi neferoase. Plăcile din material

plastic se folosesc la confecţionarea tuburilor pentru instalaţiile de ventilaţie, a tuburilor pentru instalaţiile de alimentare cu apă potabilă sau industrială şi la canalizări. De asemenea, tuburile din material plastic înlocuitoare de tuburi bergman iau locul vechiului sistem de izolaţie a conductoarelor electrice; în lucrările de instalaţii sanitare, tabla galvanizată şi tabla neagră sînt înlocuite tot mai mult cu materiale plastice. La Cluj se experimentează utilizarea materialelor plastice. la apartamentele de locuit. Constructorii folosesc în acest scop plăci de material plastic colorate în roşu şi albastru, care înlocuiesc cimentul sau mozaicul la pardoseli, partea de jos a pereţilor etc. Un alt material, utilizat ca înlocuitor de mozaic, este masa de şpaclu pe bază de acetat de polivinil. În apartamentele blocurilor se va utiliza masă de şpaclu elastică cu pudretă de cauciuc, ca înlocuitoare de parchet, şi instalaţii de apă şi covoare din clorură de polivinil. Exterioarele se vor finisa cu vopsele de diferite culori pe bază de acetat de polivinil.

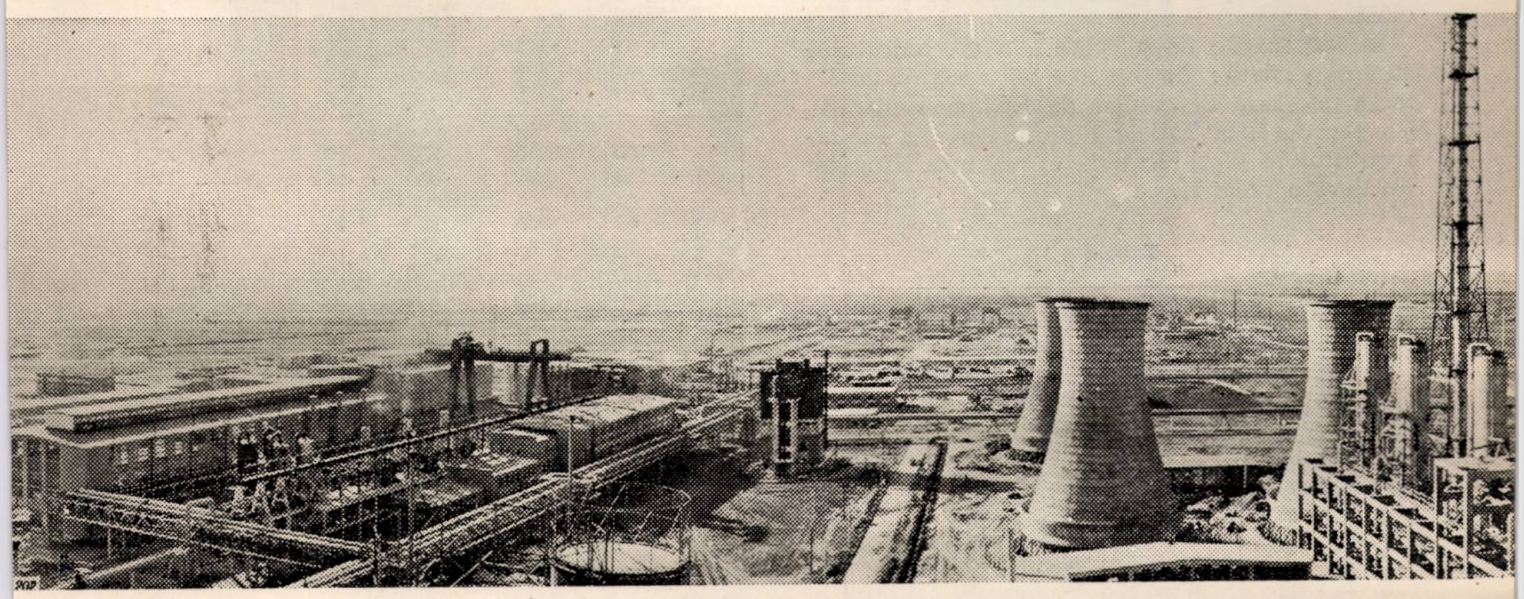
Şi în sectorul construcţiilor de maşini materialele plastice îşi găsesc tot mai multe întrebuinţări. Pentru acest sector la Combinatul chimic Făgăraş au fost fabricate în ultimele luni 15 noi sortimente din materiale plastice. La întreprinderea „Anticoroziv" au fost produse 20 de piese din clorură de polivinil, polietilenă şi polistiren, destinate combinelor care lucrează în actuala campanie agricolă. Piese din tablă de oţel — elevatoare de boabe, ventilatoare, coşuri de paie, transportoare de paie, capace de vizitare — în greutate de 250 kg la fiecare combină au fost înlocuite cu piese din materiale plastice.

REALIZĂRI SOCIAL-CULTURALE PENTRU CHIMIŞTI

Din planul de investiţii al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei pe anul în curs au fost date în folosinţă lucrătorilor acestui sector, în primele cinci luni ale anului, 347 apartamente şi 100 locuri în cămine, cu o suprafaţă locuibilă de 11 000 m².

În afara oraşului Oneşti, care s-a îmbogăţit anul acesta cu încă 267 apartamente, au mai fost date în folosinţă chimiştilor, la Năvodari 32 apartamente, la Piatra Neamţ 16 apartamente şi la Codlea 8 apartamente.

Colectivele unităţilor de construcţii şi montaje execută în ritm susţinut lucrări pentru darea în folosinţă a noi obiective social-culturale. Anul acesta vor începe să funcţioneze un cinematograf cu 400 locuri, o şcoală profesională, două cantine a 400 şi 1 200 locuri la Oneşti, o cantină cu 1 200 locuri la Brăila şi altele.

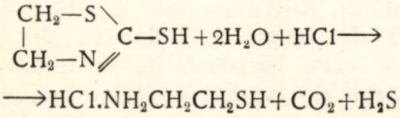


Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov.

PREPARAREA CLORHIDRATULUI DE CISTEAMINĂ ŞI A DICLORHIDRATULUI DE CISTAMINĂ PORNIND DE LA 2-MERCAPTOTIAZOLIN

A. Constantinide şi F. Dragnea

Clorhidratul de cisteamină şi diclorhidratul de cistamină au fost preparate în scopul studierii acţiunii lor radioprotectoare. Conform indicaţiilor din literatură, clorhidratul de β-mercaptoetilamină se obţine prin descompunerea 2-mercaptotiazolinului [1] cu HCl concentrat, în tub închis la 155°C [2]. Nu se indică randamentul.



$$\longrightarrow HCl.NH_2CH_2CH_2SH + CO_2 + H_2S$$

Metoda poate fi folosită la obţinerea unor mici cantităţi de clorhidrat (se lucrează cu 2 g mercaptotiazolin) ; aplicarea ei industrială este însă dificilă din cauza acţiunii corosive a HCl concentrat la temperatura de 155°C şi presiune ridicată. Din acest motiv a fost experimentată efectuarea reacţiei prin fierbere cu soluţie de HCl la reflux. Pentru atingerea celei mai ridicate temperaturi posibile s-a lucrat cu soluţie de HCl de concentraţie corespunzătoare amestecului azeotrop (20,3% HCl, d = 1,102, p.f. 110°C).

Experienţele pentru obţinerea clorhidratului de β-mercaptoetilamină au fost efectuate astfel: mercaptotiazolinul pur (p.t. 105—106°C) se fierbe la reflux timp îndelungat cu soluţie de HCl. După expirarea timpului de reacţie considerat, se distilă excesul de soluţie de HCl. Din masa siropoasă rămasă se îndepărtează mercaptotiazolinul nereacţionat ; clorhidratul de cisteamină se precipită cu eter din soluţia alcoolică.

În încercările de preparare a clorhidratului au fost variate : timpul necesar reacţiei, cantitatea necesară de soluţie de HCl, concentraţia soluţiei de HCl. Tabela 1 arată variaţia randamentului în clorhidrat de cisteamină, funcţie de durata reacţiei.

Tabela 1

Nr. probei	Mercaptotiazolin luat în lucru, g	Cantitatea de soluţie de HCl azeotrop, ml	Durata de reacţie, h	Cantitatea de β-mercaptoetilamină rezultată, g	Randament, %
1	25	150	40	14,5	60,8
2	25	150	50	16	67,1
3	25	150	60	18	75,5
4	25	150	70	18,5	77,6
5	25	150	80	19	79,7
6	25	150	90	20	83,9
7	25	150	100	21	88,1

Întrucît creşterea randamentului în clorhidrat de cisteamină de la 75,5% la 88,1% nu justifică creşterea timpului de hidroliză cu 40 h, iar scăderea timpului de reacţie cu 10 h duce la micşorarea randamentului în clorhidrat de la 75,5% la 67,1%, a fost stabilit timpul de reacţie de 60 h.

Tabela 2 indică variaţia randamentului în clorhidrat de cisteamină, funcţie de cantitatea de soluţie de HCl. Obţinîndu-se acelaşi randament în clorhidrat de cisteamină la raportul soluţie HCl : mercaptotiazolin = 12 : 1 şi la raportul = 6 : 1, a fost folosit acest din urmă raport. Tabela 3 menţionează variaţia randamentului în clorhidrat de cisteamină, funcţie de concentraţia soluţiei de HCl.

Tabela 2

Nr. probei	Mercaptotiazolin luat în lucru, g	Cantitatea de soluţie de HCl azeotrop, ml	Raport soluţie HCl: mercaptotiazolin, ml	Cantitatea de β-mercaptoetilamină rezultată, g	Randament, %
1	25	50	2	15,5	65
2	25	75	3	15,6	65,4
3	25	100	4	17,5	73,4
4	25	125	5	17,4	73
5	25	150	6	18,5	77,6
6	25	300	12	18,5	77,6

Tabela 3

Nr. probei	Mercaptotiazolin luat în lucru, g	Cantitatea de soluţie de HCl, ml	Concentraţia soluţiei de HCl, %	Durata reacţiei, h	Cantitatea de β-mercaptoetilamină rezultată, g	Randament, %
1	50	300	37	60	36	75,5
2	50	300	20,3 (azeotorop)	60	36,8	77,2
3	50	300	10	60	8	16,7

În cazul folosirii soluţiei concentrate de HCl sau a soluţiei de HCl de concentraţie corespunzătoare amestecului azeotrop, randamentele sînt foarte apropiate. În cazul folosirii soluţiei de HCl 10%, cea mai mare parte din mercaptotiazolin rămîne nereacţionată.

Pe baza tabelelor menţionate a fost fixat timpul de reacţie de 60 h, raportul soluţie HCl : mercaptotiazolin ml : g = 6 : 1 şi concentraţia soluţiei de HCl 20,3% (corespunzătoare amestecului azeotrop).

Prepararea clorhidratului de cisteamină

Într-un balon de 500 ml se introduc 59,5 g ($^1/_2$ mol) mercaptotiazolin pur (p.t. 105—106°C) și 357 ml soluție de HCl (d = 1,102) și se fierbe la reflux timp de 60 h, încălzind pe sită de azbest. După expirarea acestui timp de reflux excesul de soluție de HCl se îndepărtează prin distilare la vid, în curent de azot, încălzind balonul pe baia de ulei. Temperatura interioară trebuie să fie maximum 110°C. Clorhidratul de cisteamină brut se ia cu 24 ml apă și se răcește la —10°C. Mercaptotiazolinul cristalizat se separă prin filtrare la vid. Se izolează 6—10 g mercaptotiazolin, care se introduc la proba următoare. Soluția apoasă de clorhidrat de cisteamină se diluează cu apă și se decolorează la fierbere cu 6 g cărbune. Se filtrează și se îndepărtează apa prin distilare în vid, în curent de azot. Temperatura interioară este maximum 110°C. Clorhidratul de cisteamină se dizolvă în 65 ml alcool absolut și se filtrează la vid pe un strat de 2 g cărbune, care se spală la sfîrșit cu 10 ml alcool absolut. Soluția alcoolică se răcește la 10°C și clorhidratul de cisteamină se precipită sub agitare mecanică cu 195 ml eter absolut.

Clorhidratul de cisteamină se separă prin filtrare la vid și se spală direct pe filtru cu 50 ml eter absolut. Rezultă ~ 42 g produs, care se prezintă sub formă de pulbere higroscopică de culoare albă, cu p.t. 64—66°C. Mercaptotiazolinul nereacționat se izolează prin procedeul indicat și se recirculă.

Tabela 4

Nr. probei	Mercaptotiazolin luat în lucru, g	Cantitatea de soluție azeotropică de HCl, ml	Durata reacției, h	Mercaptotiazolin nereacționat și izolat, g	Cantitatea de clorhidrat de cisteamină rezultată, g	Media cantității de clorhidrat de la cele [illegible] probe	Randam., %
1	59,5	357	60	6,2	42,1		
2	59,5 (53,3+6,2)	357	60	9,7	41,3	41,7	82
3	59,5 (49,8+9,7)	357	60	8,6	42		
4	59,5 (50,9+8,6)	357	60	9	41,6		

Proba 1 a fost efectuată cu 59,5 g substanță. Mercaptotiazolinul nereacționat și izolat (6,2 g) a fost introdus la proba 2, cel izolat la proba 2 (9,7 g) — la proba 3, iar cel izolat la proba 3 (8,6 g) — la proba 4; la fiecare probă, mercaptotiazolinul recuperat a fost completat cu substanță pură pînă la atingerea cantității inițiale de 59,5 g. În felul acesta, mercaptotiazolinul nereacționat se recirculă de la o probă la alta; la un ciclu de patru probe randamentul în clorhidrat de cisteamină ajunge la 82% din cantitatea stabilită teoretic.

De la clorhidratul de cisteamină se poate trece direct, prin oxidare, la diclorhidratul de cistamină. În literatură sînt citate metodele de oxidare a cisteaminei bază cu O_2 [3] și cu H_2O_2 [4].

Prepararea diclorhidratului de cistamină

Într-un balon de 500 ml răcit la exterior cu gheață se introduc 28,4 g ($^1/_4$ mol) clorhidrat de cisteamină și 85 ml apă distilată. Cu ajutorul unei pîlnii de picurare se adaugă sub continuă agitare o soluție de apă oxigenată 3% (~ 140 ml), pînă cînd o picătură din masa de reacție, acidulată cu o picătură de soluție de HCl, face să reapară — în timp de 10 min — coloratia brună a unei picături de soluție de iod-iodură de potasiu. Se lasă ca reacția să se perfecteze peste noapte; apoi se agită cu 2,8 g cărbune, se filtrează și se îndepărtează apa — prin distilare în vid — încălzind balonul pe baia de apă.

Temperatura în interior trebuie să fie 25—35°C. După terminarea distilării se adaugă 25 ml alcool etilic și se distilă în vid. Operația se repetă cu încă 25 ml alcool. Produsul se ia cu 50 ml alcool și se spală în mojar; se filtrează la vid și se mai spală pe filtru cu 25 ml (alcool), apoi se repetă spălarea în mojar și pe filtru cu aceleași cantități de alcool. După uscare rezultă 23,4 g diclorhidrat de cistamină de culoare albă cu punctul de topire 212—214°C. Randamentul este de 83% din cel teoretic.

Concluzii

1. Pentru prepararea clorhidratului de cisteamină, literatura indică descompunerea mercaptotiazolinului cu HCl concentrat, în tub închis, la 155°C, timp de $2^1/_4$ h. Nu se indică randamentul. Din cauza coroziunii mari a HCl concentrat în condițiile menționate, reacția este greu de realizat industrial. Datorită experiențelor efectuate s-a ajuns la determinarea următoarelor condiții de reacție: refluxare timp de 60 h cu HCl de concentrație corespunzătoare amestecului azeotrop (20,3%, d = 1,102). Randamentul este 82% din cel stabilit teoretic. Punctul de topire la 64—66°C.

2. Diclorhidratul de cistamină poate fi obținut prin oxidarea clorhidratului de cisteamină. Prin oxidarea clorhidratului de cisteamină cu soluție de H_2O_2 3% s-a ajuns la un randament de 83% din cel teoretic; se obține un produs cu punctul de topire 212—214°C.

BIBLIOGRAFIE

1. Ioanid G., Constantinide A., Dragnea F., Rev. Chim., 1959. *9*, p. 510.
2. Gabriel S., Leupold E., Ber., 1898, *31*, p. 2837.
3. Mills E., Bogert M., J. Am. Chem. Soc., 1940, *62*, p. 1173.
4. Nathan A., Bogert M., J. Am. Chem. Soc., 1941, *63*, p. 2361.

ÎN FABRICAREA UREEI

Ing. Anişoara Mănciulescu

Dintre numeroasele reacţii care conduc la sinteza ureei, singura utilizată industrial este vechea reacţie a lui Bassarow, bazată pe deshidratarea carbamatului de amoniu prin simplă încălzire sub presiune :

$$2\ NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_4COONH_2\ ;$$
$$NH_4COONH_2 \rightleftharpoons NH_2CONH_2 + H_2O.$$

Deşi reacţia este cunoscută din anul 1870, ea a căpătat importanţă comercială numai în jurul anului 1920, cînd a fost aplicată în Germania, într-un proces industrial.

Producţia mondială de uree sintetică a marcat în ultimii zece ani o creştere considerabilă din următoarele motive :

1. Materiile prime — amoniacul şi bioxidul de carbon — sînt relativ ieftine. Bioxidul de carbon rezultă ca gaz de expansiune la instalaţia de sinteză a amoniacului şi este, în general, eliminat în atmosferă ; recuperarea lui prezintă astfel un deosebit interes economic.

2. Ureea este, după amoniac, îngrăşămîntul agricol cu cel mai ridicat conţinut în azot (46%).

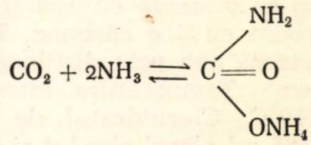
3. S-au dezvoltat o serie de procedee industriale datorită cărora preţul de cost al azotului din uree începe să fie asimilat cu cel al azotului din azotatul de amoniu.

Producţia mondială de uree este de 1 500 000 —2 000 000 t/an. Aceste cifre sînt semnificative. deoarece producţia de uree a crescut de la 230 000 t în 1950 la 2 000 000 t în 1959, respectiv cu ~ 1 000% în timp de numai nouă ani ; fabricile în construcţie vor mări această producţie la 3 000 000 t în 1961, 4 000 000 t în 1963 şi 5 000 000 t în 1965. În prezent se disting trei utilizări majore ale ureei ; ca îngrăşămînt agricol, ca furaj-sursă de azot pentru sinteza biochimică a proteinelor si ca materie primă în industria materialelor plastice. Ureea se mai întrebuinţează la producerea de răşini utilizate în industria de aparate de radio şi televiziune. industria textilă şi a hîrtiei. În industria petrolieră, ureea serveşte la fabricarea uleiurilor uşoare cu punct de congelare foarte scăzut, deoarece separă selectiv hidrocarburile parafinice cu catena liniară. formînd cu acestea complexe cristaline. Printre numeroasele utilizări ale ureei în industria chimică sînt : la prepararea melaminei, guanidinei, hidrazinei, cofeinei, peroxidului de uree, acidului barbituric si a acidului sulfamic. Ea poate folosi, de asemenea, în medicina umană, ca diuretic, în industria cosmetică şi a colorantilor, la fabricarea detergentilor si a explozivilor, la fermentarea berii şi altor băuturi alcoolice.

Studiul reacţiei de sinteză a ureei

Carbamatul de amoniu se formează prin simplul contact dintre amoniac şi bioxid de carbon. Cînd componenţii primari sînt uscaţi se formează numai carbamat de amoniu, indiferent de proporţiile relative ale celor doi componenţi. În prezenţa apei se formează în mod egal carbonaţi de amoniu.

Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este următoarea :



(gaz) (lichid) (solid)

Reacţia este echilibrată şi sistemul este divariant, după cum rezultă din regula fazelor :

$$C + 2 = P + V$$

în care :

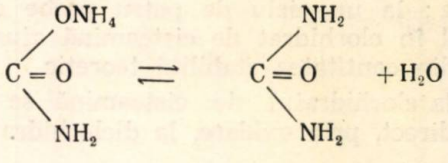
C este numărul componenţilor sistemului ;
P — numărul fazelor sistemului ;
V — numărul gradelor de libertate ;
$3 + 2 = 3 + V$
$V = 2.$

Presiunea depinde de temperatură şi de compoziţia fazei gazoase. Plecînd de la carbamat de amoniu, compoziţia fazei gazoase este fixată şi tensiunea de disociaţie nu depinde decît de temperatură.

Căldura degajată în reacţia de formare a carbamatului de amoniu este destul de importantă (36 300 kcal/kmol la volum constant şi 38 060 kcal/kmol la presiune constantă).

Carbamatul de amoniu încălzit într-un vas închis se disociază parţial. În cazul unui grad de umplere destul de ridicat a aparatului, presiunea produsă prin disociere împiedică descompunerea celeilalte părţi de carbamat de amoniu, care se deshidratează cu formarea ureei.

Reacţia de deshidratare nu este totală, rezultînd un amestec complex format din apă, uree, carbamat de amoniu netransformat şi carbonaţi de amoniu proveniţi din acţiunea apei formate asupra carbamatului de amoniu. La temperaturile la care se realizează reacţia, amestecul de reacţie este un lichid omogen :



comportă trei componenți și două faze și deci sistemul este trivariant:

$$3 + 2 = 2 + V$$
$$V = 3.$$

Se pot alege ca variabile independente de exemplu temperatura și rapoartele:

$$\frac{CO_2}{NH_3} \text{ și } \frac{C{=}O(NH_2)_2}{H_2O}$$

în faza lichidă; presiunea, compoziția fazei gazoase și conținutul în uree al fazei lichide sînt determinate. Rezultă că gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree nu este funcție numai de temperatură, fiind necesară introducerea unei a doua variabile — presiunea — raportul celor două faze sau gradul de umplere (densitatea de încărcare), definit prin cantitatea de carbamat de amoniu încărcată în unitatea de volum de reactor.

Reacția de deshidratare a carbamatului de amoniu este slab endotermă, absorbind ~ 4 000—5 000 kcal/kmol.

Influența factorilor caracteristici ai reacției asupra gradului de transformare

1. **Temperatura.** Influența temperaturii asupra gradului de transformare al carbamatului de amoniu în uree a fost studiată în condiții constante de presiune, raportul molar amoniac: bioxid de carbon, debit de alimentare. În figura 1 se arată influența temperaturii asupra gradului de conversie, la raportul molar amoniac: bioxid de carbon 5 : 1, la presiunea de 190 at și debitul de alimentare de 2,72 kg/h. Gradul de transformare crește cu temperatura, atingînd un punct maxim, după care conversia descrește brusc cu ridicarea temperaturii. Existența acestui punct maxim poate fi explicată prin faptul că odată cu creșterea temperaturii se mărește gradul de descompunere a carbamatului de amoniu în componenți primari.

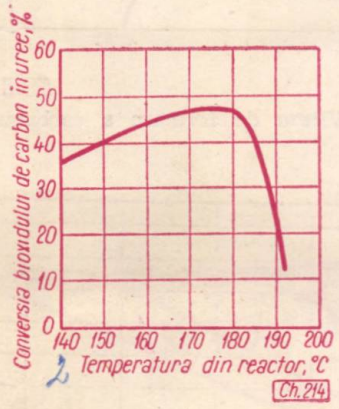


Fig. 1. Efectul temperaturii.
Variabile menținute constante:
A – presiunea la 190 at; *D* – debit de alimentare 2,72 kg/h; *C* – raport molar în debitul de alimentare $NH_3 : CO_2 = 5:1$; *D* – timp de reacție.

Figura 2 reprezintă variația presiunii de disociere a carbamatului de amoniu în funcție de temperatură. Dacă presiunea de disociere a carbamatului de amoniu la temperatura de reacție este apropiată sau mai ridicată decît presiunea de lucru, gradul de conversie va avea o valoare redusă. Curba de disociație a

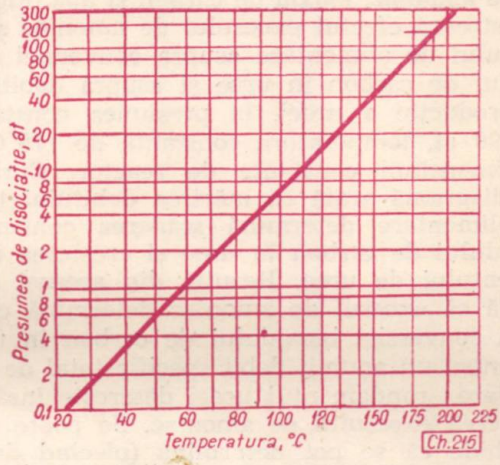


Fig. 2. Presiunea de disociație a carbamatului de amoniu.

carbamatului de amoniu pur nu este aceeași cu curba de disociație a carbamatului de amoniu în topitura de uree (determinată de efectul altor componenți — în mod special excesul de amoniac), dar constituie un ghid pentru determinarea temperaturii limită la care autoclava de reacție poate fi operată pentru o anumită presiune de lucru.

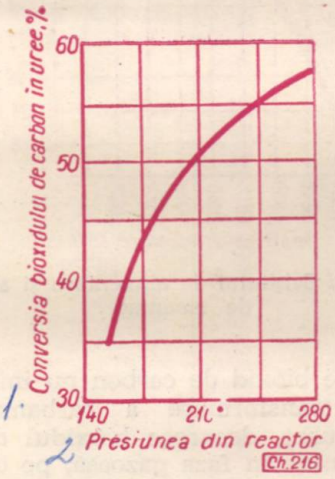


Fig. 3. Efectul presiunii.
Variabile menținute constante:
A – temperatura la 175°C; *B* – debitul de alimentare 2,72 kg/h; *C* – raport molar în debitul de alimentare $NH_3 : CO_2 = 5:1$; *D* – timp de reacție.

2. **Presiunea.** Presiunea are un efect important asupra gradului de conversie. În figura 3 este înfățișată variația gradului de transformare a carbamatului de amoniu, în funcție de presiune, în condiții constante de temperatură, debit de alimentare, raport molar amoniac : bioxid de carbon, timp de reacție. Se poate vedea

că la o presiune de reacţie de 150 at, conversia bioxidului de carbon în uree este de numai 35%; cu mărirea presiunii conversia creşte rapid, atingînd 57% la 280 at şi tinzînd să crească în continuare fără să rezulte un punct maxim.

3. **Debitul (sau viteza) de alimentare, excesul de amoniac, bioxid de carbon şi apă.** Figura 4 ilustrează efectul excesului de amoniac şi al debitului de alimentare asupra conversiei bioxidului de carbon în uree şi asupra debitului de producţie a ureei, la presiunea constantă de 190 at, temperatura constantă de 175°C şi la dimensiuni constante de reactor. Curbele din diagramă arată că mărirea debitului total de alimentare determină scăderea conversiei bioxidului de carbon în uree şi creşterea randamentului de uree. Rezultă din aceeaşi diagramă că excesul de amoniac determină creşterea conversiei bioxidului de carbon în uree şi pentru un anumit debit specific total de alimentare; randamentul ureei descreşte însă cu creşterea excesului de amoniac. Se poate deci conchide că se pot determina (plecînd de la anumite condiţii de operare) valori optime pentru debitul de alimentare şi excesul de amoniac.

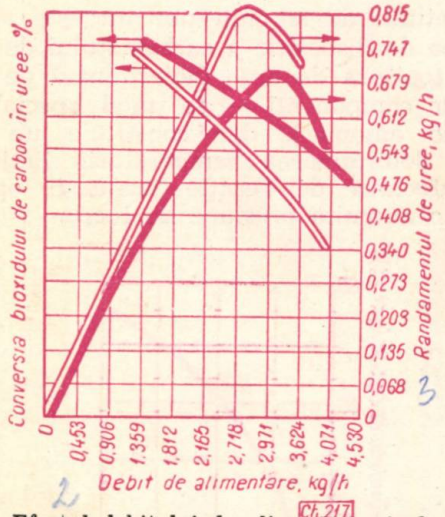


Fig. 4. Efectul debitului de alimentare şi al excesului de amoniac.

Excesul de bioxid de carbon nu influenţează gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree, deoarece bioxidul de carbon în exces rămîne în faza gazoasă, pe cînd reacţia de formare a ureei se produce în fază lichidă, după cum rezultă din încercările experimentale.

O cantitate de apă adăugată sistemului micşorează sensibil conversia. Influenţa negativă a apei poate fi explicată prin faptul că o cantitate mare de apă adăugată sistemului rămîne în faza lichidă şi influenţează direct echilibrul de reacţie.

Consideraţii cinetice asupra reacţiei de sinteză a ureei. Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este puternic influenţată de presiune, rezultînd că în condiţii asemănătoare creşte aproximativ proporţional cu pătratul presiunii. Viteza de formare a carbamatului de amoniu este în mod egal influenţată de temperatură. Curbele de viteză sînt indicate în figura 5. La presiune constantă, cantitatea de carbamat de amoniu depusă în unitatea de timp creşte la început lent cu temperatura, trece printr-un maxim şi apoi descreşte rapid, pentru a deveni nulă la o temperatură la care tensiunea de disociaţie este egală cu temperatura de lucru.

Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este lentă la presiunea atmosferică şi temperatura normală, devenind instantanee la presiuni de ordinul a 100 at şi temperaturi de 150°C.

Viteza reacţiei de deshidratare a carbamatului de amoniu cu formarea ureei este puternic influenţată de temperatură (figura 6). Analizînd forma curbelor vitezei de reacţie, se poate observa că la temperaturi sub 155°C (punctul de topire a carbamatului de amoniu) curbele de viteză au forma curbelor reacţiilor autocatalitice. Viteza de reacţie este mai puţin rapidă în faza solidă decît în faza lichidă; se poate considera că apa formată, coborînd punctul de topire a complexului de reacţie, acţionează ca un catalizator. Deasupra punctului de 155°C şi pînă la temperatura de 180°C, curbele au o formă normală; deasupra temperaturii de 180°C, curbele trec printr-un maximum, ceea ce indică prezenţa a două sau mai multe reacţii consecutive.

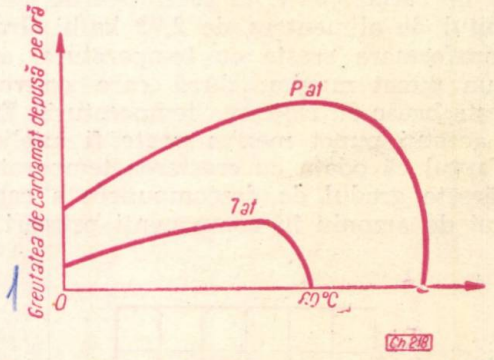


Fig. 5. Viteza de formare a carbamatului.

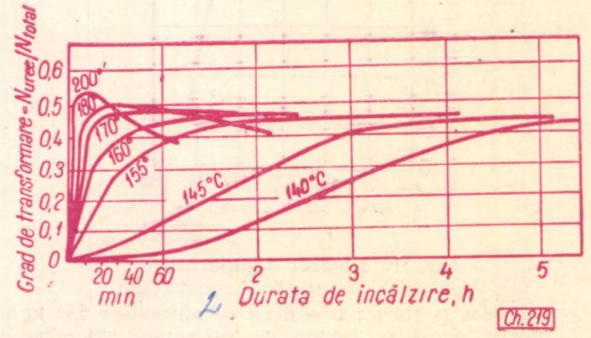


Fig. 6. Viteza de deshidratare a carbamatului.

că la o presiune de reacţie de 150 at, conversia bioxidului de carbon în uree este de numai 35%; cu mărirea presiunii conversia creşte rapid, atingînd 57% la 280 at şi tinzînd să crească în continuare fără să rezulte un punct maxim.

3. **Debitul (sau viteza) de alimentare, excesul de amoniac, bioxid de carbon şi apă.** Figura 4 ilustrează efectul excesului de amoniac şi al debitului de alimentare asupra conversiei bioxidului de carbon în uree şi asupra debitului de producţie a ureei, la presiunea constantă de 190 at, temperatura constantă de 175°C şi la dimensiuni constante de reactor. Curbele din diagramă arată că mărirea debitului total de alimentare determină scăderea conversiei bioxidului de carbon în uree şi creşterea randamentului de uree. Rezultă din aceeaşi diagramă că excesul de amoniac determină creşterea conversiei bioxidului de carbon în uree şi pentru un anumit debit specific total de alimentare; randamentul ureei descreşte însă cu creşterea excesului de amoniac. Se poate deci conchide că se pot determina (plecînd de la anumite condiţii de operare) valori optime pentru debitul de alimentare şi excesul de amoniac.

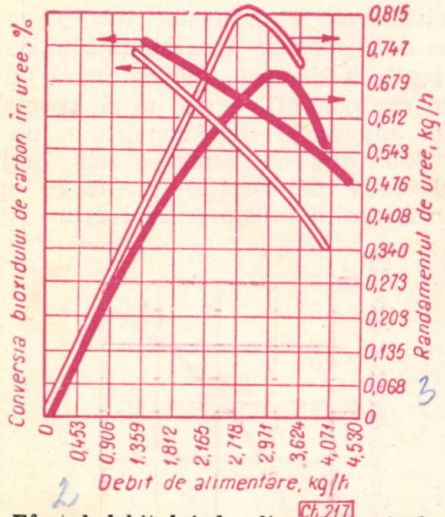


Fig. 4. Efectul debitului de alimentare şi al excesului de amoniac.

Excesul de bioxid de carbon nu influenţează gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree, deoarece bioxidul de carbon în exces rămîne în faza gazoasă, pe cînd reacţia de formare a ureei se produce în fază lichidă, după cum rezultă din încercările experimentale.

O cantitate de apă adăugată sistemului micşorează sensibil conversia. Influenţa negativă a apei poate fi explicată prin faptul că o cantitate mare de apă adăugată sistemului rămîne în faza lichidă şi influenţează direct echilibrul de reacţie.

Consideraţii cinetice asupra reacţiei de sinteză a ureei. Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este puternic influenţată de presiune, rezultînd că în condiţii asemănătoare creşte aproximativ proporţional cu pătratul presiunii. Viteza de formare a carbamatului de amoniu este în mod egal influenţată de temperatură. Curbele de viteză sînt indicate în figura 5. La presiune constantă, cantitatea de carbamat de amoniu depusă în unitatea de timp creşte la început lent cu temperatura, trece printr-un maxim şi apoi descreşte rapid, pentru a deveni nulă la o temperatură la care tensiunea de disociaţie este egală cu temperatura de lucru.

Reacţia de formare a carbamatului de amoniu este lentă la presiunea atmosferică şi temperatura normală, devenind instantanee la presiuni de ordinul a 100 at şi temperaturi de 150°C.

Viteza reacţiei de deshidratare a carbamatului de amoniu cu formarea ureei este puternic influenţată de temperatură (figura 6). Analizînd forma curbelor vitezei de reacţie, se poate observa că la temperaturi sub 155°C (punctul de topire a carbamatului de amoniu) curbele de viteză au forma curbelor reacţiilor autocatalitice. Viteza de reacţie este mai puţin rapidă în faza solidă decît în faza lichidă; se poate considera că apa formată, coborînd punctul de topire a complexului de reacţie, acţionează ca un catalizator. Deasupra punctului de 155°C şi pînă la temperatura de 180°C, curbele au o formă normală; deasupra temperaturii de 180°C, curbele trec printr-un maximum, ceea ce indică prezenţa a două sau mai multe reacţii consecutive.

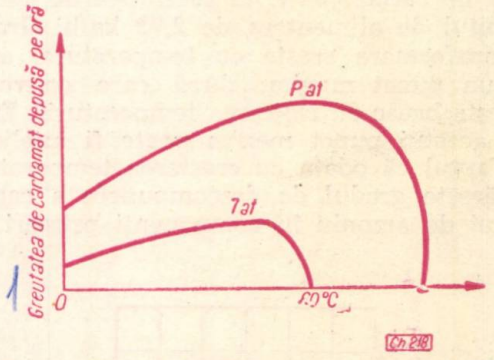


Fig. 5. Viteza de formare a carbamatului.

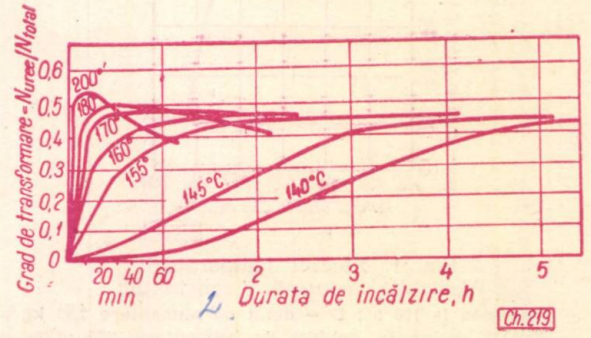


Fig. 6. Viteza de deshidratare a carbamatului.

Curbele de viteză au o valoare relativă, deoarece există numeroşi factori care influenţează valorile absolute.

Condiţii optime de reacţie. Analizînd influenţa diferiţilor factori asupra conversiei carbamatului de amoniu în uree, rezultă că eficienţa unei instalaţii de sinteză este determinată de următorii factori :

1. Presiune ridicată.

2. Temperatură ridicată (pînă la punctul la care presiunea de lucru a reactorului este în mod substanţial deasupra presiunii de disociaţie a carbamatului de amoniu).

3. Alegerea excesului optim de amoniac. Mărirea excesului de amoniac determină o creştere a conversiei bioxidului de carbon în uree, dar măreşte consumul de energie a instalaţiilor de pompare şi separare şi micşorează productivitatea aparatelor. Din experienţa instalaţiilor existente rezultă că raportul optim $NH_3 : CO_2 = 4 : 1$.

4. **Timp de reacţie.** Problema care se ridică este : de ce în instalaţiile industriale nu se operează reactorul la presiunea maximă şi la temperatura maximă posibilă ? Există o serie de motive care împiedică desfăşurarea reacţiei în condiţii limită. Creşterea presiunii determină o creştere a costului de investiţii şi de operaţie pentru secţiile de compresie şi de reacţie. Creşterea temperaturii accelerează descompunerea ureei în biuret, compus nedorit în diferitele utilizări ale ureei (graminarea plantelor, sinteze organice etc.).

Cea mai importantă problemă în condiţiile de operare la presiune şi temperatură înaltă este coroziunea. Din experienţa instalaţiilor pilot şi a instalaţiilor industriale în funcţiune reiese că este mai rational să se lucreze în condiţii de coroziune tolerabilă decît de producţie maximă.

Presiunea la care se operează reactoarele de sinteză variază între 100 si 350 at, instalaţiile moderne lucrînd în general între 180 si 200 at ; temperatura este menţinută la 135—200°C ; excesul de amoniac variază între 50 şi 200%. La valori ale timpului de reacţie cuprinse între 30 şi 60 min, gradul de conversie a carbamatului de amoniu în uree este de 40—76%.

Fluxul simplu de fabricare a ureei

Fluxul simplu de fabricare a ureei este prezentat în figura 7.

Amoniacul şi bioxidul de carbon se comprimă şi se introduc în mod continuu într-o autoclavă menţinută la temperatura de 135—200°C şi presiunea de 100—350 at, într-un timp de reacţie corespunzător.

Reacţia de sinteză a ureei este puternic exotermă, controlul temperaturii de reacţie fiind foarte important pentru desfăşurarea procesului. Menţinerea temperaturii constante în autoclava de reacţie se realizează prin răcirea autoclavei de reacţie printr-o manta exterioară, generare de abur într-o serpentină interioară, utilizarea unui exces de amoniac sau utilizarea de ulei mineral ca mediu de reacţie.

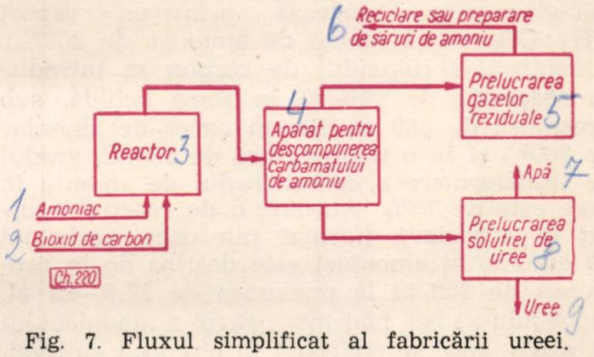


Fig. 7. Fluxul simplificat al fabricării ureei.

Topitura formată curge din autoclavă printr-un ventil de destindere într-un aparat de descompunere a carbamatului de amoniu, în care se separă într-o fază lichidă, formată din uree şi apă, şi o fază gazoasă, formată din amoniac, bioxid de carbon şi mici cantităţi de apă. Acest amestec gazos este recirculat în proces sau utilizat pentru producţia de săruri. Soluţia de uree rezultată este utilizată ca atare sau transformată în produs solid.

Din fabricaţia ureei rezultă gaze reziduale care conţin amoniac şi bioxid de carbon, datorită faptului că reacţia de transformare a carbamatului de amoniu în uree nu este totală şi pentru că se lucrează cu exces de amoniac.

După modul de prelucrare a gazelor reziduale, se disting trei variante de funcţionare a fabricilor de uree :

a) Cu ciclu deschis, sistem în care întreaga cantitate de amoniac netransformat şi de amoniac în exces se recuperează sub forma unei sări de amoniu (azotat de amoniu, sulfat de amoniu, bicarbonat şi carbonat de amoniu, apă amoniacală etc.).

În acest caz, fabricile de uree sînt dependente de fabricile de săruri de amoniu ; la un exces de amoniac 100% (valoarea excesului de amoniac utilizată curent în toate procedeele moderne), raportul între capacităţile fabricilor de uree şi azotat de amoniu este de ~ 6,2.

b) Cu recirculaţie parţială, care prevede recuperarea şi recircularea amoniacului în exces în ciclul sintezei, amoniacul netransformat fiind recuperat sub forma unei sări de amoniu ; la un exces de amoniac de 100%, raportul între capacităţile fabricilor de uree şi de azotat de amoniu variază între 1,16 şi 3.

c) Cu ciclu închis, în care intreaga cantitate de amoniac în exces şi de amoniac netransformat este recuperată şi recirculată în ciclul sintezei.

Procedee de fabricare a ureei

Există o serie de procedee industriale de fabricare a ureei care se deosebesc în esență prin modul de recuperare a gazelor reziduale, constituite din amoniac și bioxid de carbon.

Procedeul Chemico (fig. 8). Procedeul Chemico se caracterizează printr-un raport $NH_3 : CO_2 = 6 : 1$ (exces de amoniac de 200%). Amoniacul și bioxidul de carbon se introduc în reactorul de sinteză în stare lichidă, sub presiunea de 280 at. La un exces de amoniac de 200% și la o temperatură de 185°C, gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree este de 75%. Amestecul de reacție rezultat în autoclavă (format din uree, carbamat de amoniu și amoniac) este destins de la presiunea de 200 at la presiunea de 17,5—25 at, separîndu-se cea mai mare parte a amoniacului în exces, care se recirculă în circuitul sintezei.

Reactorul de sinteză Chemico nu necesită eliminarea căldurii excedentare, excesul de amoniac fiind un transportor de căldură.

Produsul de reacție se destinde într-o a doua treaptă la presiunea de 1,2—1,5 at, realizîndu-se descompunerea carbamatului de amoniu în produși primari și separarea soluției de uree.

Amestecul celor două gaze este trimis într-o instalație de absorbție, în care un solvent selectiv — monoetanolamina — absoarbe bioxidul de carbon, separîndu-se amoniacul curat care este reintrodus în ciclul sintezei. Bioxidul de carbon este desorbit din soluția de monoetanolamină și prin intermediul unui gazometru este retrimis în ciclul sintezei, iar solventul este regenerat și reutilizat în ciclul de separare a gazelor.

Comparat cu celelalte procedee sub aspectul instalației de recuperare a gazelor reziduale, procedeul Chemico prezintă avantajul unei cantități reduse de gaze reziduale, datorită înaltului grad de transformare a carbamatului de amoniu în uree, determinat de excesul mare de amoniac.

Soluția de uree rezultată în aparatul de descompunere poate fi utilizată direct ca îngrășămînt sau transformată în granule pentru îngrășămînt sau în cristale pentru scopuri industriale.

Granulele fabricate de Societatea Chemico conțin sub 1% biuret și au umiditatea 0,5%.

Calitatea superioară a granulelor de uree este explicată prin modul în care este condus procesul de concentrare a soluției de uree; evaporarea soluției de uree se face pînă la un conținut de substanță solidă de 99,6%, cu o durată minimă de retenție.

Procedeul Inventa (fig. 9). Procedeul Inventa lucrează cu un raport $NH_3 : CO_2 = 3 : 1$ la temperatura de 185—200°C și presiunea de

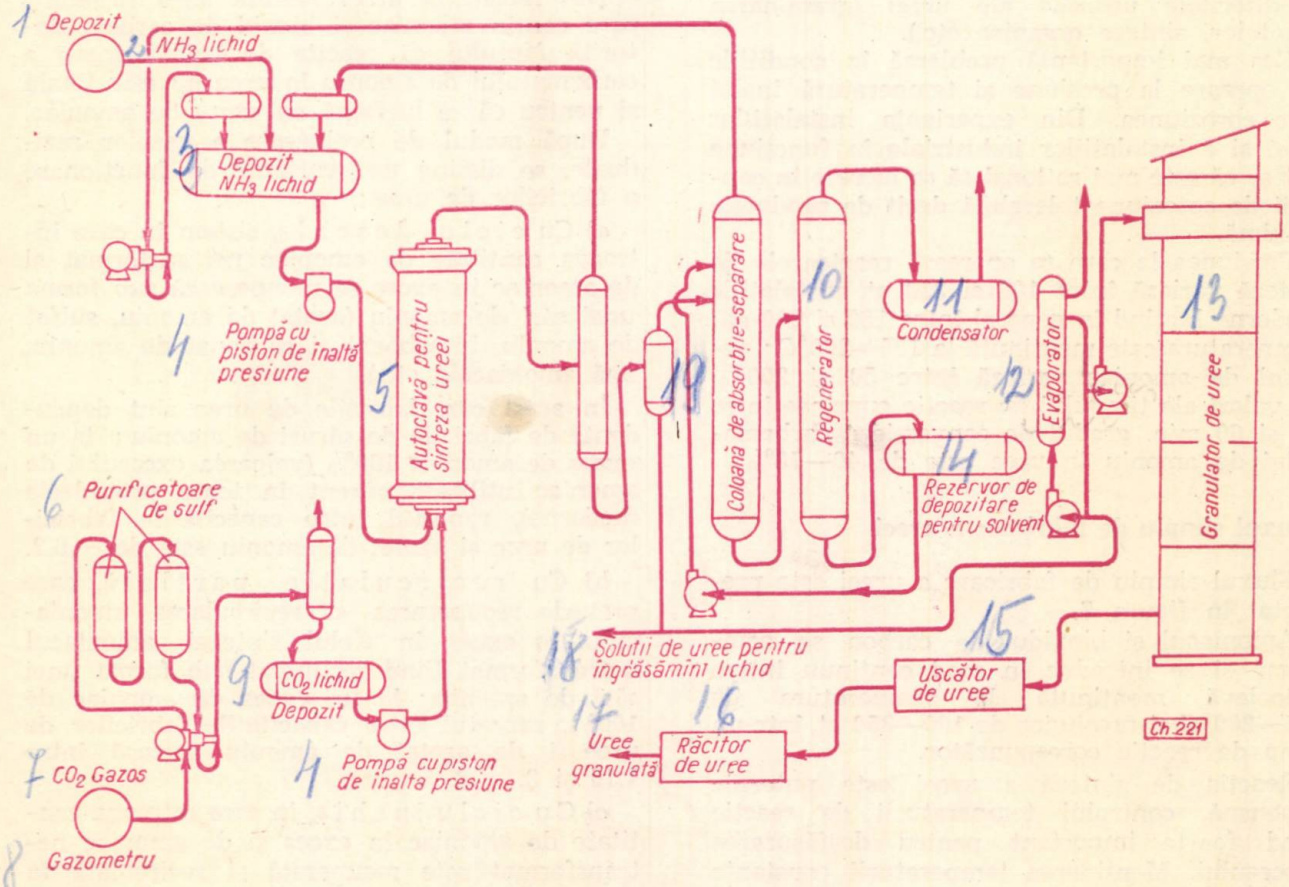


Fig. 8. Procedeul Chemico.

180—200 at. Căldura excedentară din reactorul de sinteză este recuperată sub formă de abur, generat într-un schimbător de căldură introdus în reactor. Procesul este flexibil și poate fi operat cu ciclu deschis, cu recirculație parțială și cu ciclu închis. În cazul ciclului

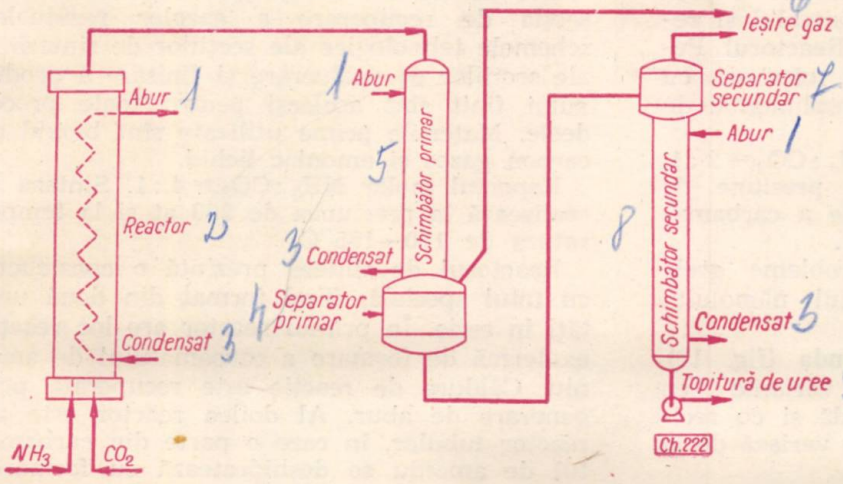


Fig. 9. Procedeul Inventa.

închis, gazele reziduale se separă prin absorbția selectivă a amoniacului într-un solvent (soluție de azotat de uree). Amoniacul purificat este reutilizat în ciclul sintezei. Gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree este de 50%.

Procedeul Inventa prezintă avantaje comune cu procedeul Chemico.

Procedeul Montecatini (fig. 10). Conform acestui procedeu se lucrează cu raportul $NH_3 : CO_2 = 3 : 1$, la temperatura de 180°C și presiunea de 180 at. Gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree este de 52%. Reactorul de sinteză Montecantini este prevăzut cu o manta de răcire pentru a controla și menține temperatura constantă. Destinderea complexului de reacție se face în două trepte, ca și în cazul procedeului Chemico. Din prima treaptă de destindere rezultă amoniac curat, care este reutilizat în circuitul sintezei. Carbamatul de amoniu netransformat se descompune în a doua treaptă de destindere în amoniac și bioxid de carbon. Gazele se separă prin absorbția selectivă a amoniacului în soluție de azotat de uree. În afară de varianta de separare a gazelor reziduale prin absorbție selectivă, procedeul Montecatini prezintă o metodă de reciclare a gazelor sub forma unei soluții apoase de carbamat de amoniu. Această ultimă metodă reprezintă o substanțială perfecționare, realizînd economii remarcabile în consumul de energie electrică și simplificări importante în construcția instalației.

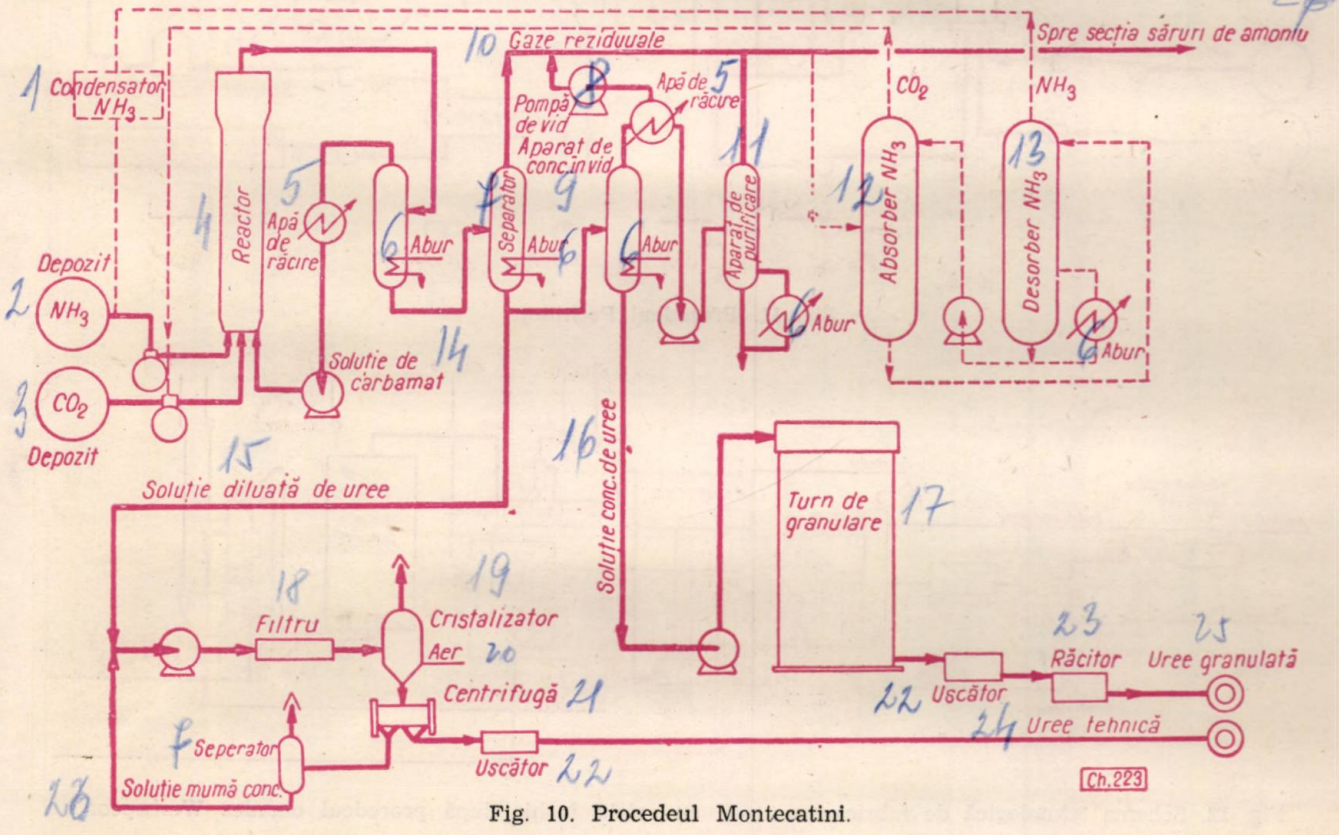


Fig. 10. Procedeul Montecatini.

Procedeul Pechiney (fig. 11). Trăsătura caracteristică a acestui procedeu este utilizarea unui ulei mineral; gazele neconvertite sînt reciclate sub forma unei suspensii de carbamat de amoniu, fin dispersată în ulei mineral.

Uleiul mineral protejează materialul de construcţie împotriva acţiunii corosive a produsului de reacţie şi ajută la controlul şi reglarea temperaturii în reactor. Reactorul Pechiney este construit din oţel căptuşit cu plumb şi nu necesită un sistem suplimentar de răcire.

Se lucrează cu un raport $NH_3 : CO_2 = 2 : 1$, la o temperatură de 180°C şi presiune de 180 at, cu un grad de conversie a carbamatului de amoniu în uree de 50%.

Procedeul Pechiney ridică probleme grele de exploatare create de circuitul nămolului de ulei — carbamat de amoniu.

Procedeul Werkspoor — Olanda (fig. 12). Procedeul olandez prezintă trei variante: cu ciclu deschis, cu reciclare parţială şi cu reciclare totală. Gradul de conversie variază de la 45 la 100%.

Procedeul cu ciclu deschis se caracterizează printr-un grad de transformare redus; procedeul cu reciclare parţială prezintă grade intermediare de conversie, în timp ce la procedeul cu reciclare totală gradele de conversie sînt ridicate. Diferenţa între cele trei variante de scheme tehnologice este numai la secţia de recuperare a gazelor reziduale; schemele tehnologice ale secţiilor de sinteză şi ale secţiilor de prelucrare şi finisare a produsului finit sînt aceleaşi pentru toate procedeele. Materiile prime utilizate sînt bioxid de carbon gazos şi amoniac lichid.

Raportul molar $NH_3 : CO_2 = 4 : 1$. Sinteza se realizează la presiunea de 200 at şi la temperatura de 170—195°C.

Reactorul de sinteză prezintă o construcţie cu totul specială, fiind format din două unităţi în serie. În primul reactor are loc reacţia exotermă de formare a carbamatului de amoniu. Căldura de reacţie este recuperată prin generare de abur. Al doilea reactor este un reactor tubular, în care o parte din carbamatul de amoniu se deshidratează cu formarea

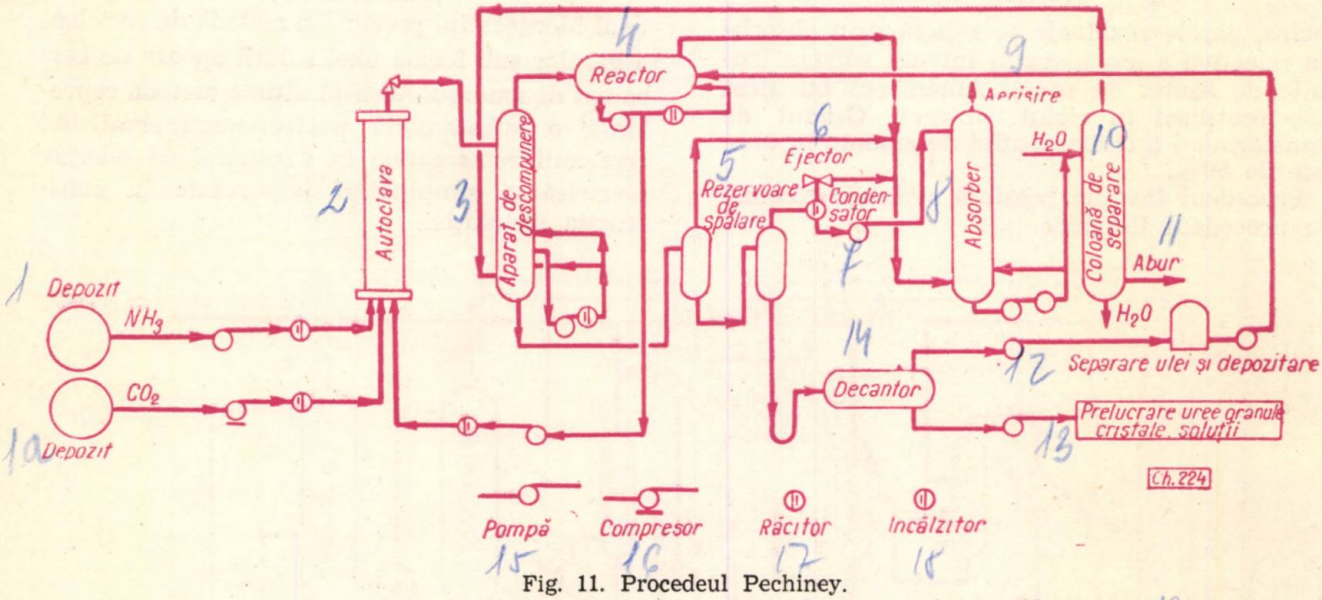


Fig. 11. Procedeul Pechiney.

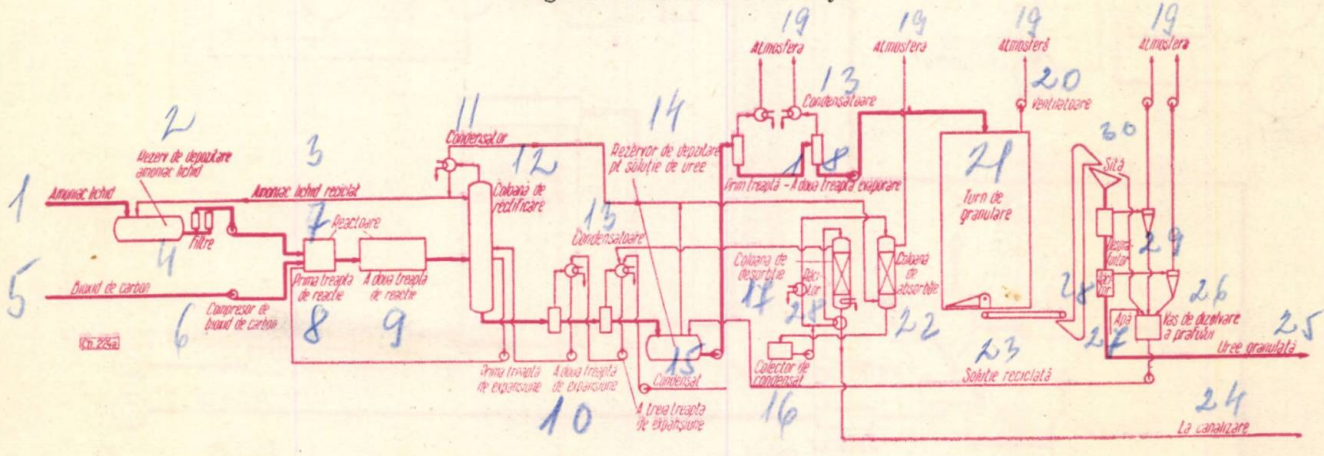


Fig. 12. Schema tehnologică de fabricare a ureei cu ciclu închis după procedeul olandez Werkspoor.

ureei. Un alt aspect nou al procedeului olandez este introducerea oxigenului (în procent de 0,2—0,3%) în bioxidul de carbon, înainte de intrarea în ciclul de sinteză, în scopul inactivării oţelului inoxidabil din care este construită aparatura instalaţiei.

În varianta cu reciclare totală se introduce în reactorul de sinteză o cantitate de soluţie concentrată de carbamat de amoniu, rezultată în instalaţie în treptele de destindere.

Amestecul de reacţie format din uree, carbamat de amoniu netransformat, exces de amoniac şi apă este destins în trei trepte de expansiune, presiunea în trepte variind de la 30 at în prima treaptă, la 1 at în ultima treaptă. Fiecare treaptă de expansiune este formată dintr-un încălzitor, un separator, un condensator şi o pompă de carbamat de amoniu. Temperatura în încălzitoare este menţinută între 120 şi 150°C.

Din condensatorul primei trepte de expansiune rezultă amoniac lichid pur, care se recirculă în coloane de sinteză. Din condensatorul ultimei trepte de expansiune rezultă o soluţie diluată de carbamat de amoniu, care este concentrată în contracurent în a doua şi prima treaptă de expansiune, de unde este pompată în prima treaptă a reactorului de sinteză. Soluţia de uree de concentraţie 75% din separatorul ultimei trepte de expansiune este concentrată sub vid în două trepte de concentrare. Topitura concentrată de uree este stropită într-un turn de granulare, în care se solidifică.

Gazele reziduale — amoniacul şi bioxidul de carbon, care se separă în ultima treaptă de expansiune — sînt absorbite în apă, la presiune atmosferică, şi apoi desorbite din soluţie, la presiune ridicată; ele sînt introduse în condensatorul ultimei trepte de expansiune.

Instalaţia descrisă este o instalaţie cu recirculaţie parţială. În cazul unei instalaţii cu ciclu deschis nu se mai recirculă soluţia concentrată de carbamat de amoniu în reactorul de sinteză. Produsul obţinut în reactorul de sinteză se destinde la presiunea de 1,5 at; carbamatul de amoniu netransformat în uree este descompus prin încălzire cu abur în produşi primari — amoniac şi bioxid de carbon. Gazele reziduale se utilizează pentru prepararea unei sări de amoniu.

Instalaţia cu reciclare parţială reprezintă o treaptă de expansiune la presiunea de 25 at.

Amoniacul şi bioxidul de carbon separate prin această expansiune sînt condensate şi reciclate sub formă lichidă. Amestecul de reacţie este destins ulterior ca în procedeul cu ciclu deschis.

Calitatea granulelor obţinute prin acest procedeu este superioară. Conţinutul de biuret este mai mic de 1%, iar conţinutul în umiditate este de 0,3%. Granulele nu necesită uscare suplimentară.

Procesul tehnologic olandez se deosebeşte fundamental de celelalte procedee prin faptul că recuperează gazele reziduale (amoniacul şi bioxidul de carbon) chiar în circuitul fabricii de uree, sub forma unei soluţii concentrate de carbamat de amoniu.

Procedeele Chemico, Montecatini, Inventa separă gazele reziduale prin absorbţia unuia din componenţii gazoşi într-un solvent selectiv într-o instalaţie adiacentă fabricii de uree; procedeul Pechiney recirculă gazele reziduale într-o suspensie uleioasă. Schema tehnologică

Tabela 1

CARACTERISTICI ALE REACTOARELOR PENTRU FABRICAREA UREEI

Nr. crt.	Denumirea	Montecatini	Chemico	Pechiney	Inventa	Werkspoor
1	Raportul $NH_3 : CO_2$	3:1	6:1	2:1	2:1-3:1	4:1
2	Raportul $H_2O : CO_2$	0,84	0,0	0,0	0,0	0,6 – 0,7
3	Presiunea, at	180	280	180	180—200	180 – 200
4	Temperatura, °C	180	180	180	180—200	180 – 200
5	Gradul de transformare a carbamatului de amoniu în uree	52	76	50	50	65
6	Eliminarea căldurii excedentare	Manta de răcire	Nu este necesar	Nu este necesar	Serpentină interioară cu generare de abur	Serpentină generatoare de abur la instalaţiile cu recirculaţie parţială
7	Material de construcţie	Oţel carbon căptuşit cu oţel special	Oţel carbon căptuşit cu argint sau oţel special sau metal argintat	Oţel carbon căptuşit cu plumb	Oţel carbon căptuşit cu oţel special	Oţel carbon căptuşit cu oţel special

olandeză este mult mai simplă şi nu foloseşte un solvent selectiv sau un ulei mineral, care provoacă dificultăţi în funcţionare. Tendinţa actuală a tuturor procedeelor de fabricaţie a ureei este de a recupera gazele sub forma unei soluţii de carbamat de amoniu.

În literatura de specialitate recentă sînt descrise scheme tehnologice (Chemico şi Montecatini) cu recirculaţia bioxidului de carbon şi a amoniacului sub formă de soluţie de carbamat de amoniu.

Tabela 2

CONSUMURI SPECIFICE DE MATERII PRIME ŞI UTILITĂŢI

Nr. crt	Denumirea	U/M	Montecatini		Chemico	Pechiney	Inventa	Werkspoor
1	Amoniac	t/t	0,590		0,590	0,580	0,580	0,590
2	Bioxid de carbon	t/t	0,77		0,78	0,76	0,810	0,800
3	*Utilităţi*		absorbţia selectivă	recirculaţia soluţiei apoase				
			1	2				
	Apă de răcire	m^3/t	135	135	200	135	135	145
	Abur	t/t	3	2,4	3,25	2,85	3	2,4
	Energie electrică	kWh/t	200	140	240	190	200	150

Tabela 3

CONDIŢII DE PURITATE A BIOXIDULUI DE CARBON

Denumirea	U/M	Montecatini	Chemico	Pechiney	Inventa	Werkspoor
Bioxid de carbon	% minim	99	99	99	99,7	98
Sulf	p.p.m.	1	1	1	urme	8—20
Oxid de carbon	p.p.m.	1		1		
Oxigen	p.p.m.		10	10		
Apă	% g/Nm^3					0,3 1

Tabelele 1, 2 şi 3 prezintă date comparative referitoare la procedeele industriale de fabricare a ureei. Analizînd consumurile specifice de materii prime şi utilităţi se poate conchide :

a) Consumurile specifice de materii prime sînt comparabile cu cele ale celorlalte procedee.

b) Consumurile de abur şi energie electrică sînt mai mici decît consumurile celorlalte procedee. Consumul de energie electrică este cu 25% mai mic decît la procedeele Montecatini, Pechiney şi Inventa şi cu 37% mai mic decît la procedeul Chemico. Consumul de abur este cu 20% mai mic decît la procedeele Montecatini şi Inventa şi cu 26% mai mic decît la procedeul Chemico.

c) Consumul de apă de răcire este comparabil cu cel al procedeelor Montecatini, Pechiney şi Inventa ; consumul de apă la procedeul Chemico este cu 25% mai ridicat.

d) Consumurile mai mici de utilităţi sînt explicate prin faptul că procedeul Werkspoor nu necesită o instalaţie specială pentru separea gazelor.

Aspecte economice

În literatura de specialitate recentă se prezintă costul fabricării ureei şi aspectele economice în ansamblu.

În interpretarea preţului de cost al ureei trebuie considerat faptul că fabricaţia ureei consumă surplusul producţiei de amoniac în perioadele în care vînzarea este mai greu de realizat, depozitarea amoniacului fiind mai costisitoare decît depozitarea ureei.

Probleme de coroziune legate de producţia ureei

Topitura de uree este foarte corosivă ; acest proces este cauzat de un număr foarte mare de factori, dintre care o parte sînt necunoscuţi. Un asemenea factor important este prezenţa apei care determină formarea acidului carbonic din bioxid de carbon şi hidrolizează ureea în carbamat de amoniu. Alt factor este prezenţa unui exces de bioxid de carbon în sistemul de sinteză. Acest fenomen poate fi prevenit prin utilizarea unui exces de amoniac. În general, coroziunea este mult mai accentuată în faza lichidă decît în faza gazoasă şi mai puternică în interfaţa dintre cele două faze. Astfel, coroziunea este mai mare la suprafeţele expuse decît în faza lichidă, de exemplu în rezervoarele de depozitare.

Oxigenul are o importantă acţiune asupra rezistenţei la coroziune a materialelor ; el protejează oţelurile inoxidabile obişnuite, determinînd formarea unui film protector. Concentraţia oxigenului variază între 0,1 şi 0,3% în debitul de alimentare a bioxidului de carbon.

Oţelurile utilizate pentru construcţia reactoarelor de sinteză au în general următoarea compoziţie :

Cr	16—20% ;
Ni	10—14% ;
Mo, Zr	1,75— 4%.

În general, conținutul de nichel mai ridicat decît cel obișnuit (8%) mărește rezistența la coroziune a materialului; conținutul de molibden de 4—5% contribuie, de asemenea, la micșorarea coroziunii materialului.

În continuare sînt enumerate tipuri de oțeluri utilizate:

C	Cr	Ni	Mo
%	%	%	%
0,1	16—19	14	2—3
0,1	17—20	12—14	3—4
0,1	16—22	7—13	

Experiența utilizării reactoarelor pentru producerea ureei a arătat că oțelurile speciale — chiar în prezența oxigenului — sînt mai puțin bune decît plumbul, argintul sau bronz-aluminiul — materiale utilizabile în absența oxigenului. Bronz-aluminiul prezintă o rezistență excelentă în absența oxigenului. Bronz-aluminiul utilizat în instalațiile de uree are următoarea compoziție:

8—9% aluminiu;
0,5—2% mangan;
maximum 0,2% fier.

Autoclavele de sinteză a ureei Pechiney-Grace sînt căptușite cu plumb. Utilizarea plumbului este condiționată de absența totală a oxigenului. Plumbul utilizat trebuie să aibă puritatea 99,99%. Argintul nu prezintă o rezistență bună decît la concentrația oxigenului egală cu zero.

În prezența oxigenului, aurul, platina și tantalul prezintă o rezistență excelentă; ele sînt însă foarte costisitoare. Este interesant rezultatul unor experiențe care au demonstrat că un conținut de 0,3% oxid de cupru în topitura de reacție micșorează de aproximativ șase ori coroziunea; coroziunea este mult diminuată de introducerea unor cantități mici de metale polivalente (cupru, bismut, cobalt, fier, vanadiu). O cantitate de 0,1% tiocianat de amoniu în topitura de uree reduce mult coroziunea.

Oțelul carbon poate fi utilizat în instalația pentru producerea ureei, pentru construcția compresoarelor și preîncălzitoarelor de bioxid de carbon (cu condiția ca bioxidul de carbon să fie perfect uscat), pentru pompele și preîncălzitoarele de amoniac, instalațiile de vid și de ulei, corpul de presiune al coloanei de sinteză. Oțelul carbon nu poate fi utilizat pentru aparatura care vine în contact cu soluțiile de uree, care-l corodează puternic.

Aluminiul de 99,9% poate fi utilizat în instalația de descompunere a carbamatului de amoniu, cu condiția ca aparatele de control cu mercur să fie excluse, pentru a evita ca aluminiul să fie atacat în caz de accidente.

Aluminiul aliat este mult mai rezistent. Următoarea compoziție de aliaj a dat rezultate bune:

Mg 2,5—3,7%;
Mn 0,2—0,5%;
Fe 0,4% max.;
Si 0,3% max.;
Cu 0,1% max.

Prezența tiocianatului de amoniu inhibă, de asemenea, coroziunea, atît a aluminiului, cît și a oțelului carbon.

Rezultă deci că problema coroziunii în instalațiile de producere a ureei este destul de complicată, determinînd utilizarea unor materiale scumpe.

Dezvoltarea producției de uree în R.P.R.

Pe baza Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., producția de îngrășăminte chimice din țara noastră va crește la 1,5—2 milioane t/an, din care majoritatea vor fi îngrășăminte cu azot. Ureea va ocupa un loc important în producția îngrășămintelor cu azot, fiind prevăzută o dezvoltare cu totul deosebită a fabricației acestui produs.

Capacitățile fabricilor de uree care se vor construi în țară nu vor mai putea fi echilibrate de fabricile de azotat de amoniu, nici chiar la varianta cu recirculație parțială. În consecință, fabricile de uree din R.P.R. se vor construi cu recirculație parțială și cu ciclu închis.

Pentru fabricile de uree cu recirculație parțială se poate adapta oricare din procedeele descrise; cel mai interesant din punct de vedere tehnic și economic este însă cel cu ciclu închis, cu recirculația gazelor reziduale sub formă de soluție concentrată de carbamat de amoniu. Acest procedeu este studiat actualmente în instalațiile pilot din U.R.S.S.

IPROCHIM a proiectat o fabrică de uree cristalizată cu ciclu deschis, cu funcționare continuă. Procedeul tehnologic a fost elaborat pe baza documentației sovietice, bazată pe încercările și experiența instalațiilor pilot și industriale din U.R.S.S.

Descrierea procesului tehnologic (fig. 13).

Instalația se compune din următoarele secții:

a) sinteza ureei;

b) distilarea amestecului complex de reacție;

c) prelucrarea soluțiilor de uree în produs cristalizat.

Procesul de fabricare a ureei cristalizate se desfășoară în mod continuu.

Sinteza ureei. Ureea se fabrică prin sinteză, din bioxid de carbon gazos și amoniac lichid, la presiunea de 200 at și la temperatura de 180—200°C.

Bioxidul de carbon utilizat este constituit de gazul de expansiune rezultat la fabrica de amoniac şi are un conţinut de 90—98% CO_2. Bioxidul de carbon este amestecat cu oxigen în proporţie de 1% vol. O_2, în scopul inactivării oţelului inoxidabil din care este construită aparatura fabricii, şi comprimat într-un compresor orizontal la presiunea de 200 at; apoi este introdus în coloana de sinteză.

Amoniacul lichid de la depozitul de amoniac lichid, sub presiunea de 8—16 at, se filtrează pentru separarea prafului de catalizator antrenat şi se răceşte la temperatura de —5°C, după care este comprimat într-o pompă triplex la presiunea de 200 at. Amoniacul comprimat se preîncălzeşte la temperatura de 100—125°C şi se introduce în coloana de sinteză. Preîncălzirea amoniacului este necesară la amorsarea reacţiei exoterme; în perioada de funcţionare se poate regla regimul termic din coloana de sinteză în funcţie de temperatura amoniacului lichid. Coloana de sinteză este formată dintr-un corp de presiune construit din oţel carbon, în interiorul căruia se găsesc doi cilindri concentrici din oţel special, care creează două spaţii inelare, complet separate la partea inferioară. Amoniacul introdus la partea inferioară a spaţiului inelar exterior se ridică, pentru a coborî apoi prin spaţiul inelar interior, intrînd la partea inferioară a spaţiului central, unde întîlneşte bioxidul de carbon.

În acest circuit complex, amoniacul se preîncălzeşte şi în acelaşi timp protejează corpul de presiune împotriva coroziunii puternice a amestecului complex de reacţie.

La un timp de reacţie $T = 45$ min şi la un exces de amoniac de 100%, gradul de transformare este:

$$T = \frac{\text{cărbune în uree}}{\text{cărbune total netransformat}} = 60\%$$

Reacţia globală de formare a ureei din bioxid de carbon şi amoniac este puternic exotermă; reactorul de sinteză a ureei este autotermic.

La punerea în funcţiune a instalaţiei, amoniacul se preîncălzeşte pînă la o temperatură mai mică decît temperatura critică a amoniacului (~ 120—125°), pentru a fi introdus în stare lichidă în coloana de sinteză.

Amestecul complex rezultat în reacţie este evacuat pe la partea superioară a coloanei de sinteză, la temperatura de ~ 200°C şi la presiunea de 200 at.

Distilarea amestecului complex de reacţie. La ieşirea din coloana de sinteză, amestecul de reacţie este destins pînă la presiunea de 1,2—1,5 at şi trece în coloana de distilare, unde se produce descompunerea carbamatului de amoniu în amoniac şi bioxid de carbon, distilarea amoniacului în exces şi a produşilor de descom-

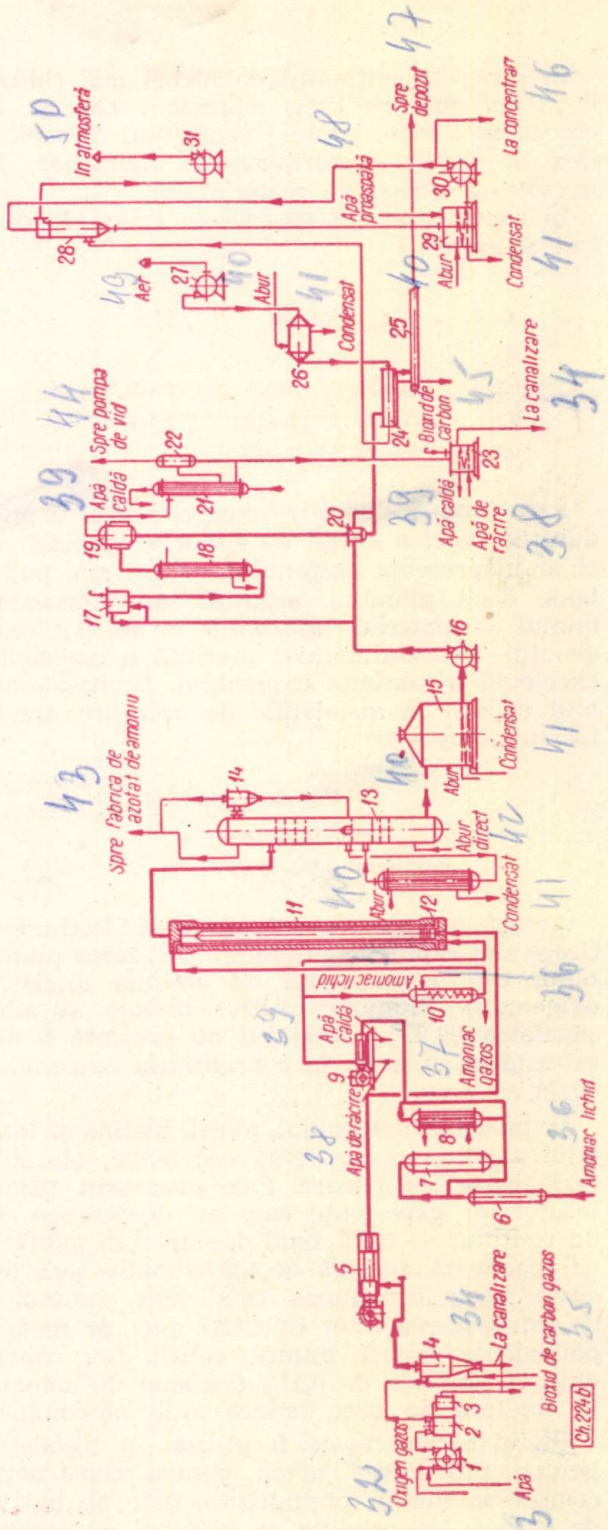


Fig. 13. Schema tehnologică de fabricare a ureei cristalizate:
1 — suflantă de oxigen; *2* — vas tampon; *3* — închizător hidraulic; *4* — ciclon; *5* — compresor de bioxid de carbon; *6* — filtru de amoniac; *7* — vas tampon; *8* — răcitor de amoniac; *9* — pompă de presiune de amoniac lichid; *10* — preîncălzitor de amoniac; *11* — coloană de sinteză; *12* — fierbător; *13* — coloană de distilare; *14* — preparator de picături; *15* — rezervor de soluţie de uree; *16* — pompă centrifugă; *17* — vas de înălţime; *18* — evaporare; *19* — separator; *20* — închizător hidraulic; *21* — condensare; *22* — preparator; *23* — închizător hidraulic; *24* — cristalizator — uscător; *25* — bandă de transport; *26* — preîncălzitor de aer; *27* — ventilator; *28* — scruber; *29* — vas de recirculaţie; *30* — pompă centrifugă; *31* — ventilator.

punere a carbamatului de amoniu (amoniac şi bioxid de carbon).

Coloana de distilare este o coloană cu talere şi clopote tunel, repartizate în două zone distincte. Căldura necesară procesului este dată sub formă de abur indirect într-un fierbător legat funcţional de coloana de distilare ; în coloană se introduce şi o cantitate de abur direct, sub talerul inferior al zonei inferioare.

Din coloană rezultă o soluţie de uree de concentraţie 78—80%, care se evacuează la partea inferioară a coloanei, şi o cantitate de gaze la partea superioară, constituită din produşi de distilare — amoniac şi bioxid de carbon. Gazele rezultate sînt trimise la fabrica de azotat de amoniu, pentru recuperarea amoniacului.

Prelucrarea soluţiei de uree. Soluţia de uree se decantează pentru separarea uleiului antrenat, se filtrează şi se trimite în instalaţia de evaporare. Operaţia de evaporare se realizează sub un vid de 660 mm col. Hg, care corespunde temperaturii de fierbere a soluţiei de uree 78—80% ~ 100°C şi temperatura vaporilor de 53°C. Evaporatorul este cu film ascendent, fiind format dintr-un schimbător de căldură tubular şi un separator gaz-lichid.

Soluţia concentrată, cu un conţinut de 90—92% greutate, cristalizează şi se usucă într-un cristalizator uscător continuu.

Cristalizatorul uscător este constituit dintr-un jgheab semicilindric orizontal, care are rolul de a amesteca şi transporta materialul. Uscarea se face cu aer cald de 60°C, care usucă materialul pînă la umiditatea finală de 0,2—0,5%.

Aerul iese din uscător la temperatură aproximativ egală cu temperatura de intrare, căldura de evaporare a apei din material fiind dată de căldura sensibilă de răcire şi de căldura de cristalizare a produsului.

Cristalele de uree antrenate de aer se separă într-un ciclon umed, soluţia de uree obţinută fiind concentrată prin recirculare şi apoi trimisă în ciclul de concentrare.

Instalaţia proiectată este constituită din linii de 5 000 t/an în secţia de sinteză şi de 10 000 t/an în secţia de prelucrare.

Unităţile care se vor construi în ţara noastră vor avea capacităţi mari, fiind formate din linii de 50 000 t/an ; ele vor fi realizate pe baza celor mai moderne scheme tehnologice, cu aplicarea progreselor recente în industria ureei.

RECTIFICAREA AMESTECURILOR DE *n*-HEXAN—BENZEN ŞI ECHILIBRUL LICHID-VAPORI AL ACESTOR AMESTECURI

Ing. Fr. Gotthard şi ing. I. Minea

Rezultatele rectificărilor discontinue ale unor amestecuri conţinînd *n*-hexan, metilciclopentan şi benzen, precum şi neconcordanţa rezultatelor acestor rectificări cu datele recente asupra echilibrului lichid-vapori al amestecurilor binare [8, 10, 4, 12] şi cu datele calculate din acestea pentru sistemul ternar [3] se pot explica numai prin formarea azeotropului *n*-hexan—benzen la presiune normală (conform unor observaţii mai vechi ale literaturii [5, 6, 7, 13]). Din studiul experimental al echilibrului lichid—vapori al amestecurilor de *n*-hexan şi benzen la presiune normală [4] efectuat de autori, spre deosebire de concluziile altor lucrări citate [8, 12] din care rezultă că acest sistem nu formează azeotrop la presiune normală, rezultă, de asemenea, formarea unui azeotrop conţinînd $4 \pm 0{,}5\%$ mol benzen. Curba care reprezintă variaţia coeficientului de activitate a benzenului în funcţie de concentraţia *n*-hexanului în faza lichidă trece, în cazul determinărilor efectuate [4], în zona concentraţiilor mari de *n*-hexan, între două şiruri distincte de puncte, datorită erorilor analitice. Aceste şiruri se deosebesc între ele în ceea ce priveşte diferenţa dintre concentraţia benzenului din faza lichidă şi faza vapori prin diferenţa de 0,1% mol, limita sensibilităţii metodei analitice, atît în cazul metodei cromatografice, cît şi în cazul metodei refractometrice [11]. Din unul din aceste şiruri de puncte rezultă formarea azeotropului, iar din valorile celuilalt şir rezultă că amestecul *n*-hexan—benzen nu formează azeotrop. Din această cauză, prezenta lucrare are scopul verificării experimentale a coeficienţilor de activitate stabiliţi prin determinările de echilibru [4] prin încercarea de a interpreta cu ajutorul acestor determinări rezultatele separărilor obţinute pe o coloană de rectificare. Această metodă de cercetare prezintă, din punctul de vedere al confirmării datelor experimentale asupra echilibrului lichid-vapori, două avantaje importante :

1. Într-o coloană de rectificare cu eficacitatea echivalentă cu N talere teoretice, metoda amplifică de $N + 1$ ori neconcordanţa dintre datele asupra echilibrului lichid-vapori obţinute de autori [4] şi datele reale.

2. Eroarea analitică devine mult mai mică decît diferenţele de concentraţie realizate în coloana de rectificare formată din cîteva zeci de talere teoretice.

În determinările de separare prin rectificare efectuate în acest scop au fost folosite benzen şi *n*-hexan purificat în modul descris [4]. Separările au fost efectuate la reflux total, în domeniul concentraţiilor de *n*-hexan mai mari de 0,95% mol, folosind o coloană de rectificare cu umplutură, a cărei construcţie a fost descrisă în cadrul altei lucrări [2]. Coloana a avut eficacitatea echivalentă cu 43 talere teoretice, determinată cu amestecul tetraclorură de carbon-benzen, la presiunea de 756 mm Hg [1]. Această eficacitate a fost aleasă pentru a mări cît se poate de mult raportul dintre diferenţa de concentraţii a probelor luate din vîrful coloanei şi fierbător, raportată la eroarea analitică, fără a ne apropia mai mult de domeniul compoziţiei azeotropului sau de *n*-hexanul pur. În aceste zone de concentraţie diferenţele dintre concentraţiile de la extremităţile coloanei se apropie din nou de limita de sensibilitate a metodei analitice, chiar şi în cazul unor coloane de rectificare foarte eficace. Separările realizate în condiţiile arătate sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

SEPARAREA AMESTECULUI *n*-HEXAN–BENZEN PRIN RECTIFICARE

Nr.	Concentraţia (fracţie molară) a *n*-hexanului în		Presiunea, mm Hg	Nr. echivalent de talere teoretice
	fierbător	vîrf		
1	0,975	0,950	758,7	42
2	0,980	0,959	758,7	41
3	0,979	0,950	759,0	47
4	0,978	0,954	755	50
5	2,978	0,955	755	55
Media				45,0

Metoda analitică folosită a fost aceeaşi ca şi în cazul determinărilor de echilibru [4]. Probele au fost luate cu 5—6 ore după stabilirea regimului staţionar (în 14—20 ore).

Pentru verificarea datelor echilibrului lichid-vapori pe calea descrisă a fost calculată diagrama de echilibru în domeniul concentraţiilor mari de *n*-hexan (tabela 2), din coeficienţii de activitate corelaţi prin ecuaţiile van Lear care se apropie cel mai mult de datele experimentale [4]. În ultima coloană a tabelei 2 sînt trecute volatilităţile relative ale *n*-hexanului faţă de volatilităţile benzenului.

Tabela 2

DIAGRAMA DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI A AMESTECURILOR DE *n*-HEXAN–BENZEN LA PRESIUNEA NORMALĂ, ÎN DOMENIUL CONCENTRAŢIILOR MARI DE *n*-HEXAN

Nr.	Concentraţia *n*-hexan în faza		Punctul de fierbere, °C	Coeficientul de activitate a benzenului	Volatilitatea relativă
	lichidă, fracţie molară	vapori, fracţie molară			
1	0,9400	0,94027	68,68	1,4455	1,00224
2	0,9500	0,94979	68,64	1,4529	0,995865
3	0,9600	0,95958	68,64	1,4626	0,98931
4	0,9700	0,96943	68,66	1,4724	0,9800
5	0,9800	0,97950	68,70	1,4823	0,97515
6	0,9900	0,98969	68,76	1,4923	0,97515
7	1,0000	1,00000	68,875	1,5023	

Compoziţiile amestecurilor de *n*-hexan—benzen pe talerele unei coloane de rectificare au fost calculate prin metoda cunoscută, din taler în taler, plecînd de la volatilitatea relativă, obţinută — pentru fiecare compoziţie — prin interpolare pe o curbă trasată între punctele reprezentînd datele din tabela 2. Rezultatele calculului de la taler la taler sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

CALCULUL SEPARĂRII COMPONENŢILOR AMESTECURILOR DE *n*-HEXAN–BENZEN PRIN METODA DIN TALER ÎN TALER (760 mm Hg)

Nr.	Volatilitatea relativă, *n*-hexan—benzen	Concentraţia *n*-hexan, fracţii molare	Nr.	Volatilitatea relativă, *n*-hexan—benzen	Concentraţia *n*-hexan, fracţii molare
1	0,9664	0,98965	36	0,9795	0,97237
2	0,9668	0,98930	37	0,9800	0,97183
3	0,9670	0,98892	38	0,9805	0,97127
4	0,9672	0,98855	39	0,9809	0,97071
5	0,9676	0,98783	40	0,9811	0,97016
6	0,9680	0,98743	41	0,9815	0,96987
7	0,9684	0,98703	42	0,9818	0,96932
8	0,9687	0,98661	43	0,9822	0,96876
9	0,9692	0,98618	44	0,9825	0,96822
10	0,9695	0,98575	45	0,9830	0,96767
11	0,9703	0,98530	46	0,9835	0,96713
12	0,9703	0,98486	47	0,9837	0,96659
13	0,9705	0,98443	48	0,9840	0,96609
14	0,9708	0,98394	49	0,9845	0,96556
15	0,9711	0,98346	50	0,9850	0,96504
16	0,9716	0,98297	51	0,9852	0,96422
17	0,9720	0,98248	52	0,9856	0,96401
18	0,9725	0,98199	53	0,9860	0,96350
19	0,9728	0,98148	54	0,9865	0,96300
20	0,9731	0,98097	55	0,9870	0,96222
21	0,9735	0,98045	56	0,9873	0,96204
22	0,9740	0,97993	57	0,9873	0,96157
23	0,9745	0,97941	58	0,9874	0,96110
24	0,9750	0,97888	59	0,9884	0,96064
25	0,9754	0,97834	60	0,9886	0,96120
26	0,9758	0,97781	61	0,9890	0,95976
27	0,9760	0,97727	62	0,9894	0,95933
28	0,9763	0,97683	63	0,9895	0,95891
29	0,9765	0,97628	64	0,9898	0,95849
30	0,9770	0,97572	65	0,9901	0,95805
31	0,9775	0,97516	66	0,9905	0,95768
32	0,9780	0,97461	67	0,9908	0,95729
33	0,9785	0,97405	68	0,9910	0,95691
34	0,9788	0,97349	69	0,9912	0,95653
35	0,9790	0,97293	70	0,9915	0,95616

Pentru compararea rezultatelor experimentale din primele coloane ale tabelei 1 cu rezultatul calculului de la taler la taler au fost calculate diferenţele dintre numărul talerului corespunzător compoziţiei din fierbător şi cel corespunzător compoziţiei din capul coloanei de rectificare, redate în tabela 1, din tabela 3. Diferenţele obţinute sînt redate în ultima coloană a tabelei 1. Se constată corespondenţa între eficacitatea coloanei de rectificare şi numărul talerelor teoretice calculate din datele echilibrului lichid-vapori obţinute de autori. Abaterea cu care se face această comparare este de ± 3 talere teoretice; schimbarea concentraţiei în lungul coloanei are loc în limita sensibilităţii metodei analitice, numai la un interval de ~ 3 talere (cu 0,001 fr. mol.). La diferenţa dintre eficacitatea coloanei de rectificare şi eficacitatea calculată din datele tabelei 3 mai contribuie şi variaţia eficacităţii coloanei de la un amestec la altul şi diferenţa dintre presiunea la care s-au obţinut datele de echilibru şi cea la care s-au efectuat rectificările redate în tabela 1.

Din datele cuprinse în tabelele 2 şi 3 reiese, de asemenea, că diferenţele dintre concentraţiile *n*-hexanului în fază lichidă şi vapori sînt mai mici (aproximativ jumătate) decît sensibilitatea metodei analitice, ceea ce explică gruparea punctelor reprezentative ale datelor experimentale în jurul curbei van Lear, pe diagrama coeficienţilor de activitate, şi poate explica şi concluziile la care au ajuns alţi cercetători în privinţa acestui echilibru, folosind aceeaşi metodă analitică.

Concluzii

1. Calculul separării componenţilor amestecului *n*-hexan—benzen prin metoda din taler în taler, pe baza datelor echilibrului lichid-vapori obţinute de autori [4], permite interpretarea satisfăcătoare a separărilor efectuate pe o coloană de rectificare, ceea ce constituie o verificare a datelor de echilibru pe o cale foarte sensibilă faţă de erorile determinărilor de echilibru.

2. Faptul că diferenţele dintre concentraţiile *n*-hexanului în fază lichidă şi în fază de vapori în echilibru cu aceasta sînt mai mici decît sensibilitatea metodei analitice poate explica atît dispersia datelor experimentale în domeniul concentraţiilor mari de *n*-hexan, cît şi diferenţele dintre concluziile lucrărilor altor autori [8, 12], care au folosit aceeaşi metodă analitică, şi concluziile determinărilor efectuate [4], cu privire la formarea azeotropului *n*-hexan—benzen la presiune normală.

BIBLIOGRAFIE

1. Chahvekilian E., Rev. Inst. Fr. du Pétrole, *13*, 1958, p. 782.
2. Gotthard Fr., Rev. Chim., Bucureşti, *8*, 1957, p. 644.
3. Gotthard Fr., Minea I., Rev. Chim., Bucureşti, *11*, 1960, p. 642.
4. Gotthard Fr., Minea I., Grigoraş C., Rev. Chim., Bucureşti, *11*, 1960, p. 642.
5. Griswold L., Ind. Engng. Chem., *35*, 1943, p. 117.
6. Jackson N., Young S., J. Chem. Soc., *73*, 1898, p. 993.
7. Marshner R. F., Crooper W. P., Ind. Engng. Chem. *38*, 1946, p. 262.
8. Myers H. S., Ind. Engng. Chem. *47*, 1955, 10, p. 2215.
9. Myers H. S., Ind. Engng. Chem. *48*, 1956, 6, p. 1104.
10. Myers H. S., Petroleum Refiner, *36*, 1957, 3, p. 175—178.
11. Pop A., Barbul M., Popescu R., Rev. Chim. Bucureşti, *12*, 1961, 6, p. 347.
12. Tongberg C. O., Johnston I., Ind. Engng. Chem. *25*, 1933, p. 733.
13. Young S., J. Chem. Soc., *83*, 1903, p. 74.

PENTRU ÎMBUNĂTĂŢIREA COORDONĂRII LUCRĂRILOR DE CERCETARE ŞTIINŢIFICĂ ÎN U.R.S.S.

În scopul îmbunătăţirii planificării cercetărilor ştiinţifice şi al introducerii realizărilor ştiinţei şi tehnicii în economia naţională şi în scopul lichidării paralelismului inutil în efectuarea lucrărilor ştiinţifice, s-a înfiinţat Comitetul de stat pentru coordonarea lucrărilor de cercetare ştiinţifică de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S.

Comitetul de stat pentru coordonarea lucrărilor de cercetare ştiinţifică are ca sarcină conducerea activităţii Institutului de cercetare ştiinţifică, pentru realizarea celor mai importante probleme tehnico-ştiinţifice complexe şi coordonarea activităţii Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., academiilor de ştiinţe ale republicilor unionale şi a institutelor de cercetări aparţinînd ministerelor şi departamentelor.

Comitetul de stat pentru coordonarea lucrărilor de cercetare ştiinţifică trebuie să elaboreze împreună cu Comitetul economic de stat al U.R.S.S. şi cu Comitetul de stat pentru planificare, proiecte de plan pentru lucrările de cercetare ştiinţifică şi pentru introducerea realizărilor ştiinţei şi tehnicii în producţie, care să asigure dezvoltarea economiei naţionale.

În legătură cu realizarea măsurilor de restructurare a sistemului de conducere a activităţii de cercetare ştiinţifică, activitatea Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. se va concentra în mod deosebit pe efectuarea celor mai importante lucrări de cercetare ştiinţifică, pe elaborarea directivelor de cercetare ştiinţifică şi pe conducerea ştiinţifică şi metodologică a cercetărilor.

Pentru institutele de cercetări departamentale au fost luate, de asemenea, o serie de măsuri organizatorice menite să asigure intensificarea cercetărilor în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii, şi în primul rînd dezvoltarea cercetărilor pentru principalele probleme ştiinţifice care au mare importanţă economică.

PROBLEME ACTUALE ALE CHIMIEI ŞI TEHNOLOGIEI CELULOZEI

Academia R.P.R., în colaborare cu Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei şi Ministerul Învăţămîntului şi Culturii, organizează între 24 şi 27 septembrie a.c., la Institutul de chimie „P. Poni" din Iaşi, un simpozion cu tema: *„Probleme actuale ale chimiei şi tehnologiei celulozei"*.

Se vor prezenta conferinţe şi comunicări originale urmate de discuţii în următoarele secţii:

I. Structura celulozei şi reactivitatea sa.

II. Celuloză din stuf şi plante anuale pentru scopuri chimice şi papetare.

III. Celuloză din lemn de conifere şi foioase pentru scopuri chimice şi papetare.

IV. Procese moderne în tehnologia celulozei.

La lucrările simpozionului sînt invitate o serie de personalităţi ştiinţifice din străinătate precum şi specialiştii noştri din institutele de cercetări şi întreprinderile de profil.

Dintre invitaţii străini pînă în prezent şi-au confirmat participarea cu următoarele comunicări:

— Prof. Z. A. Rogovin (U.R.S.S.) *„Metode noi în modificarea proprietăţilor celulozei"*.

— Prof. V. I. Sarkov (U.R.S.S.) *„Cercetarea structurii supramoleculare a celulozei"*.

— Prof. G. Centola (Italia) *„Celuloza pentru super supercord"*.

— Prof. F. Kozmál, Prof. I. Hostomschy (R.S.C.) *„Proprietăţile celulozelor clorurate după tratamentul lor alcalin la cald"*.

— Dr. P. Schorning (R.D.G.) *„Cercetări şi consideraţii asupra posibilităţii de introducere a alcoolizei la obţinerea celulozelor precum şi a a altor produse valoroase din lemn"*.

— Dr. B. Philipp (R.D.G.) *„Cercetări privitoare la influenţa naturii lemnului şi a procedeului de fierbere asupra capacităţii de reacţie a celulozelor în procesul de obţinere a viscozei"*.

— Prof. E. Szwarcstajn, dr. W. Surewicz, ing. K. Modrzejewski şi ing. J. Olszewski (R.P.P.) *„Cercetări în vederea utilizării rumeguşului pentru producerea celulozei de mare randament şi a pastelor semichimice"*.

După simpozion invitaţii străini vor efectua excursii de 4 zile în Delta Dunării.

Cititorii noştri vor fi informaţi asupra desfăşurării şi concluziilor simpozionului.

O NOUĂ METODĂ SOVIETICĂ DE EXPLOATARE A FURNALELOR ÎNALTE

Printr-o nouă metodă sovietică de exploatare a furnalelor înalte s-au creat condiţiile pentru colaborarea mai intensă dintre industria metalurgică şi industria chimică. Problema constă în folosirea gazelor din furnalele înalte la sinteza amoniacului. Prin mărirea cu numai 4% a conţinutului de oxigen în aer, randamentul în fier brut creşte cu 15%; prin mărirea substanţială a conţinutului de oxigen din aerul suflat în furnale, randamentul furnalelor poate fi mărit de 1 ½ ori.

Un colectiv de metalurgişti şi chimişti a găsit o soluţie tehnică foarte interesantă pentru îmbunătăţirea funcţionării furnalelor prin introducerea simultană în furnal a aerului, a oxigenului pur, a gazelor de furnale şi a gazelor naturale sau a gazelor de cocserie. Prin această măsură, consumul de cocs se reduce cu 50%, iar compoziţia gazelor rezultate după suflare este adecvată sintezei amoniacului, metanolului şi altor produse chimice. Un furnal înalt din Novo-Tulski funcţionează conform acestei metode, folosind ~ 250 m^3 oxigen la fabricarea unei tone de oţel, pe lîngă 250 m^3 gaze naturale şi 500 m^3 gaze de cocserie. Randamentul furnalului a crescut cu 150%. Gazele de furnal conţin 65% CO_2 şi cantităţi însemnate de hidrogen. La fabricarea unei tone de oţel rezultă o cantitate de gaze, din care se poate obţine ~ 0,5 t amoniac. Gazele produse de furnalul din Novo-Tulski sînt prelucrate în uzina chimică din Stalinogorsk, care obţine randamente excelente prin folosirea acestei materii prime. Astfel, nu mai este necesară folosirea oxigenului şi gazelor naturale la fabricarea amoniacului. Oxigenul şi gazele naturale sînt folosite numai la furnale înalte, care livrează materia primă fabricii chimice, obţinîndu-se concomitent o majorare a randamentului şi micşorarea cu ~ 50% a consumului de cocs.

Se prevede ca în cursul septenalului cel puţin 50% din furnalele înalte în funcţiune să fie adaptate noului sistem de lucru. Prin această măsură, producţia de fier brut creşte cu 15 000 000 t/an, iar consumul de cocs scade cu aceeaşi cantitate. Totodată, se obţin cantităţi nelimitate de materie primă pentru fabricarea îngrăşămintelor azotoase.

Sînt în curs încercări de folosire parţială a bioxidului de carbon (obţinut din gaze de furnale, de cocserie sau din gaze naturale) pentru insuflare în furnale înalte. Prin aceasta s-ar putea micşora consumul de oxigen cu 130—150 m^3/t fier brut. Cantitatea de CO_2 nu poate depăşi însă 10—20% din cantitatea oxigenului. Restul de CO_2 poate fi utilizat la fabricarea îngrăşămintelor sintetice.

CONFERINŢA UNIONALĂ ASUPRA FABRICĂRII ŞI UTILIZĂRII MATERIALELOR PLASTICE FURANICE ŞI A PLASTBETONULUI

La începutul anului 1961 a avut loc în oraşul Severodoneţk — regiunea Lugansk — Conferinţa unională asupra fabricării şi utilizării materialelor plastice furanice şi a blastbetonului, organizată de Consiliul ucrainian al economiei naţionale, Comitetul de stat pentru chimie al U.R.S.S., Academia de construcţii şi arhitectură a U.R.S.S. şi Consiliul regional al economiei naţionale. La conferinţă au luat parte peste 300 de delegaţi ai uzinelor de materiale plastice, constructori, specialişti în hidrotehnică şi reprezentanţi ai consiliilor republicane ale economiei naţionale.

V. M. Kozin a prezentat un referat asupra fabricării monomerilor furanici, elaborării normelor interne şi introducerii plastbetonului în industria chimică.

E. M. Arnoldov a subliniat importanţa utilizării materialelor plastice furanice în industria chimică şi în agricultură.

I. V. Kamenski a prezentat o comunicare asupra chimismului proceselor de obţinere şi întărire a monomerilor furanici.

Un interes deosebit a prezentat referatul lui S. S. Davidov, vicepreşedinte al Academiei de construcţii şi arhitectură a U.R.S.S., intitulat *„Plastbetonul armat şi perspectivele sale"*.

G. I. Vilesov a relevat importanţa plastbetonului ca înlocuitor al metalelor neferoase şi oţelurilor în construcţia de utilaj chimic şi a depozitelor pentru îngrăşăminte lichide.

N. N. Oster-Volkov a scos în evidenţă realizările în domeniul utilizării plastbetonului pentru protecţia anticorosivă a aparatelor de hidroliză.

Participanţii la discuţii au subliniat importanţa cercetărilor efectuate în domeniul materialelor plastice furanice şi a plastbetoanelor, recomandînd accelerarea introducerii acestor materiale valoroase în economia naţională.

CONSFĂTUIREA ASUPRA VOPSIRII MATERIALELOR PLASTICE

De curînd a avut loc la Moscova o consfătuire consacrată problemelor vopsirii materialelor plastice, la care au luat parte reprezentanti ai institutelor de cercetări şi uzinelor specializate din cadrul Consiliului economiei naţionale al oraşului şi regiunii Moscova.

Z. I. Sergheeva a prezentat referatul intitulat *„Starea actuală şi perspectivele lucrărilor privitoare la vopsirea materialelor plastice"*. în care a reliefat sarcinile care stau în faţa industriei de coloranţi în legătură cu creşterea enormă a producţiei de materiale sintetice si materiale plastice. Referatul a scos în evidenţă faptul că în prezent s-a recomandat industriei un sortiment larg de coloranţi, într-o gamă variată de nuanţe pentru toate tipurile de materiale plastice fabricate (clorură de polivinil, polietilenă, polimetacrilat de metil, poliuretani, aminoplaste). Pentru anii 1961—1962 este prevăzută lărgirea cercetărilor pentru obţinerea unui sortiment variat de pigmenţi cu rezistenţă mărită la căldură şi lumină.

Z. S. Pavlova a vorbit despre ameliorarea aspectului exterior al materialelor peliculare şi al pielii artificiale sub aspectul vopsirii lor în nuanţe deschise (abajururi, preşuri etc.).

L. M. Korsunski a tratat unele aspecte ale utilizării pigmentilor anorganici pentru vopsirea materialelor plastice.

L. S. Muzeeva a prezentat lucrările catedrei de materiale plastice de la Institutul chimico-tehnologic din Kazan în domeniul colorării sticlei organice prin metoda copolimerizării metacrilatului de metil cu săruri colorate ale acizilor acrilici.

S-au mai prezentat o serie de referate din partea diferitelor uzine.

În rezoluţia Consfătuirii se indică o serie de măsuri pentru lărgirea cercetărilor în domeniul vopsirii materialelor plastice şi al sintezei polimerilor coloraţi.

CONSFĂTUIREA UNIONALĂ ASUPRA CHIMIEI ŞI TEHNOLOGIEI ALUMINEI

La sfîrşitul anului 1960 a avut loc, în oraşul Erevan, Consfătuirea unională asupra chimiei şi tehnologiei aluminei. La consfătuire au participat reprezentanţi din uzine, institute de învăţămînt superior şi institute de cercetări departamentale; au fost prezentate 54 de referate. Referatele au fost consacrate în special valorificării rocilor nefelinice şi nefelin-sienitice prin îmbogăţire chimică, dezagregare hidrotermal-alacilnă şi sinterizare directă cu calcar, urmată de solubilizarea aluminei.

Au mai fost prezentate referate în legătură cu prelucrarea argilelor şi bauxitelor cu conţinut ridicat de fier şi siliciu, precum şi a leucitelor.

O serie de comunicări au tratat problema studiului fizico-chimic al sinterizării şi prelucrării noroaielor, cinetica de descompunere a soluţiilor de aluminaţi şi cristalizarea acestora.

Un ciclu de referate a fost consacrat utilizării produselor obţinute la valorificarea complexă a nefelin-sienitelor, studiului fizico-chimic al diferitelor sisteme apoase de silicaţi, precum şi separării galiului şi comportării sale în procesul de fabricare a aluminei.

Dintre referatele prezentate se remarcă următoarele :

M. G. Manvelian: Bazele teoretice şi practice ale prelucrării complexe a rocilor aluminosilicatice alcaline.

P. U. Pogosian, K. S. Tamanian: Prelucrarea nefelinelor feruginoase la alumină şi alţi produşi.

S. P. Bagdasarian: Caracteristica geologică a zăcămintelor de nefelin-sienite.

K. H. Vermişev: Eficacitatea economică a valorificării complexe a nefelin-sienitelor.

L. P. Ni: Prelucrarea simultană a noroiului roşu şi a nefelinului.

P. V. Dobina: Studiul fizico-chimic al procesului de descompunere cu acid clorhidric a caolinelor şi a argilelor din diferite zăcăminte din U.R.S.S.

L. A. Iakovlev: Studiul proceselor de sinterizare în sistemul Al_2O_3 — Na_2O — SiO_2.

A. I. Lainer: Studiul procesului de prelucrare a leucitului la Al_2O_3, KOH şi ciment.

I. N. Kitler : Cinetica de descompunere a aluminatului de potasiu.

Consfătuirea a indicat următoarele căi principale de prelucrare a minereurilor aluminoase :

a) Prelucrarea complexă a nefelin-sienitelor cu conţinut redus şi ridicat de fier şi cu conţinut ridicat de siliciu prin metoda îmbogăţirii chimice.

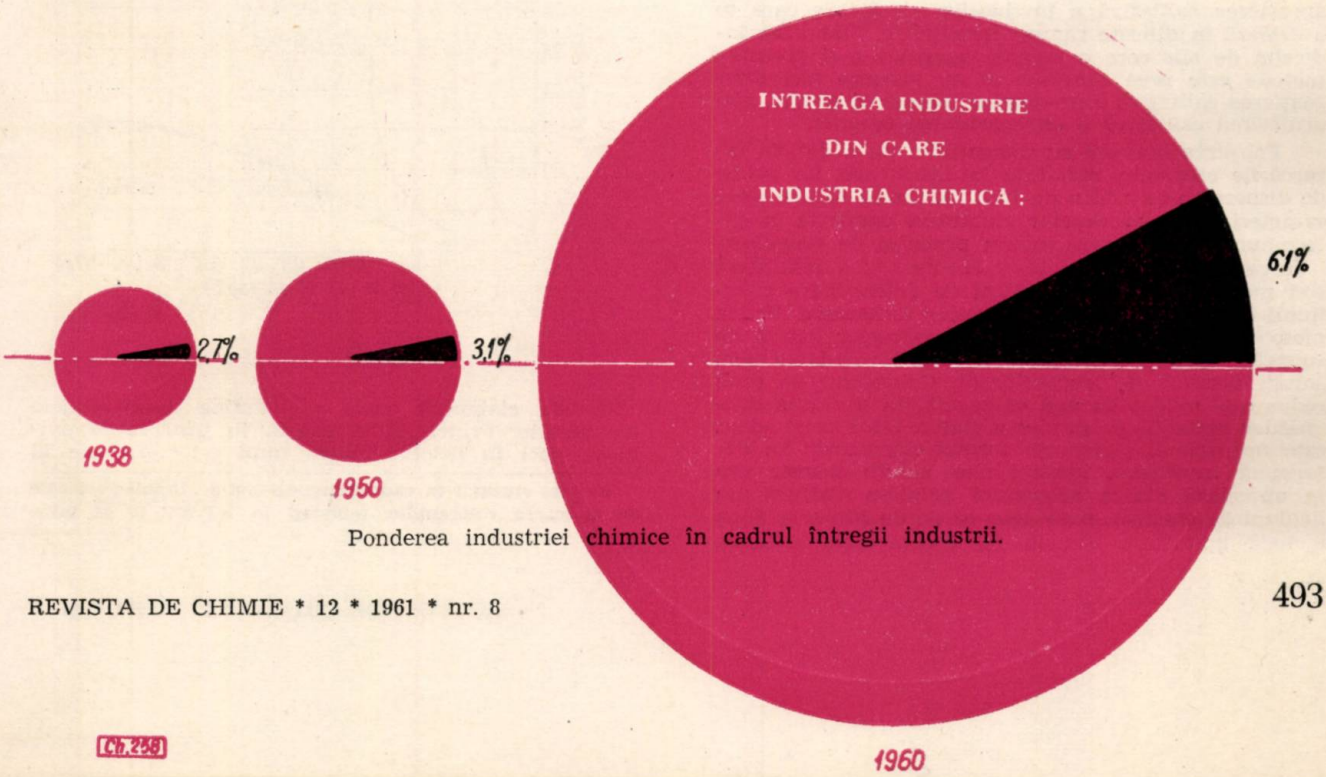
b) Prelucrarea hidrochimică a rocilor nefelinice.

c) Prelucrarea rocilor nefelinice bogate prin metoda sinterizării.

d) Prelucrarea bauxitelor silicioase şi a noroaielor Bayer feruginoase.

e) Procedee acide de prelucrare a argilelor şi caolinelor.

Consfătuirea a subliniat importanţa valorificării numeroaselor zăcăminte existente de roci aluminosilicatice alcaline, care constituie o materie primă preţioasă pentru industria aluminei cît şi pentru obţinerea unei serii de alţi produşi cu largi utilizări în tehnică.



Ponderea industriei chimice în cadrul întregii industrii.

Ch.258

METODA DE APRECIERE A PROPRIETĂȚILOR DISPERSANTE ALE AGENȚILOR ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ FOLOSIȚI LA VOPSIREA MATERIALELOR TEXTILE

Ing. C. Călin, ing. A. Süszer și ing. Elena Ionescu

În domeniul produselor ajutătoare nu există pînă în prezent metode analitice internaționale de apreciere a calității. Această situație este cu atît mai regretabilă cu cît domeniul de utilizare a acestor produse devine mai larg și cu cît exemplele pozitive de colaborare internațională au dat rezultate bune în industriile înrudite. Astfel, în industria coloranților au fost omologate, în cursul anului 1959, 21 standarde ISO privind încercări referitoare la aprecierea vopsirilor [1]. În urma celor trei congrese internaționale ținute începînd din anul 1954 există o serie de propuneri concrete și în domeniul agenților activi de suprafață. În acest sens poate fi citată activitatea de standardizare începută în țara noastră și promovată îndeosebi de colectivul de specialitate din cadrul Institutului de cercetări chimice.

Prezenta lucrare are scopul de a contribui cu o metodă nouă la aprecierea puterii de dispersare a agenților activi de suprafață.

Denumirea „putere de dispersare" introdusă în limbajul tehnic poate crea confuzii ; de fapt este vorba despre capacitatea unor produse ajutătoare de a întîrzia sau de a opri flocularea unei soluții de colorant. În lucrările generale de chimie coloidală se cunosc trei metode principale pentru determinarea acțiunii în timp a produselor active de suprafață asupra pragului de coagulare a solilor stabili liofobi [2,3,4]. În cazul indicelui de aur și al cifrei de Congorubin, se determină cantitatea minimală de produs ajutător, necesară pentru a preîntîmpina (în condițiile de test care prescriu un adaos de electrolit) distrugerea sistemului coloidal — format în primul caz de un sol de aur, iar în al doilea caz de o soluție de colorant. În primul caz, atunci cînd dimensiunile particulelor devin caracteristice pentru o suspensie, se observă virarea culorii de la roșu la albastru, iar în al doilea caz virarea de la roșu la violet. Liesegang a propus măsurarea puterii de dispersare prin stabilirea transmisiei luminii printr-o suspensie filtrată de negru de fum obținută la adaosul produselor cercetate [5].

Metodele citate nu au putut fi aplicate cu succes la aprecierea calitativă a produselor ajutătoare care se utilizează în diferite ramuri industriale. Stabilirea indicelui de aur cere o tehnică analitică mai greoaie ; metoda este prea sensibilă și nu permite nici diferențierea calitativă a produselor tehnice obișnuite, nici urmărirea calitativă a unei producții curente.

Folosirea metodei cu Congorubin nu a dat, în încercările efectuate, rezultate satisfăcătoare, iar proba de dispersare cu negru de fum nu indică tocmai acea caracteristică a produselor ajutătoare urmărită în determinare — influența asupra pragului de coagulare.

În cadrul unei lucrări, G. v. Hornuff a definitivat trei metode mai recente [6,7,8] de determinare a acțiunii de antifloculare a produselor ajutătoare. Prima metodă caracterizează acțiunea produselor active de suprafață asupra pigmentului format la oxidarea unei soluții alcaline de leucocolorant. Colorantul de cadă redus este oxidat cu apă oxigenată, în prezența cantităților variabile de produs ajutător. Dacă acest adaos este insuficient, pigmentul format floculează. Se determină transmisia luminii unei soluții filtrate sau se apreciază starea suspensiei printr-o picătură din lichidul de analizat, pusă pe o hîrtie de filtru. A doua metodă apreciază, într-un fel asemănător, acțiunea produselor ajutătoare asupra leucoacidului unui colorant de cadă.

Prin a treia metodă, ca și prin celelalte două, se urmărește flocularea suspensiei de pigment azoic insolubil, format din diazo- și azoderivat, în prezența produsului ajutător. Întrucît tendința de aglomerare diferă de la un colorant la altul, cantitatea de produse ajutătoare necesară pentru a stabiliza soluția coloidală variază de la caz la caz.

Condițiile de încercare comunicate de Hornuff prezintă avantaje față de propunerile anterioare. Metoda este reproductibilă și condițiile analitice de lucru sînt asemănătoare celor din practica utilizării acestor produse. Se poate aprecia și acțiunea soluțiilor tulburi ale unor produse ajutătoare.

Se pot formula însă și unele obiecții față de necesitatea de a pipeta, în cazul metodelor 1 și 2, soluții alcaline din leucoderivatul unui colorant de cadă. Soluțiile de acest gen se oxidează la suprafața de contact cu aerul, formînd un strat de colorant precipitat. Apariția acestui strat influențează exactitatea determinării. În cazul metodei 3 se folosește reacția de azocuplare, față de care se pot formula, de asemenea, unele rezerve, în ceea ce privește reproductibilitatea.

În ceea ce privește aprecierea activității produselor ajutătoare prin aspectul picăturii din lichidul de analizat, puse pe hîrtie de filtru, acesta poate fi influențat de calitatea hîrtiei. Metoda depunerii picăturii pe hîrtia de filtru printr-o microbiuretă, golind după prima picătură întreg aparatul pentru evitarea efectelor de sedimentare, este considerată ca o complicație care trebuie evitată.

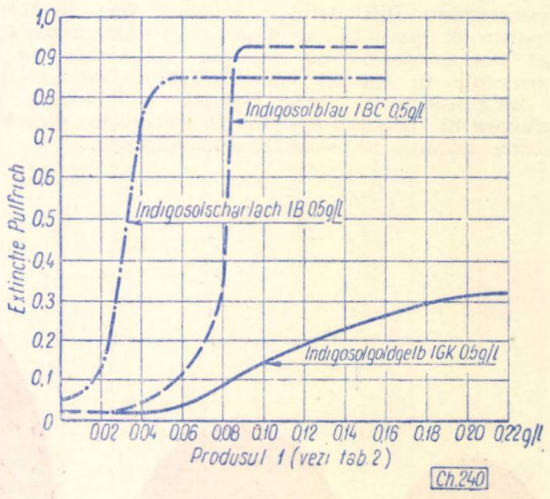


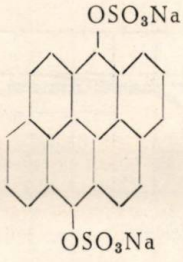
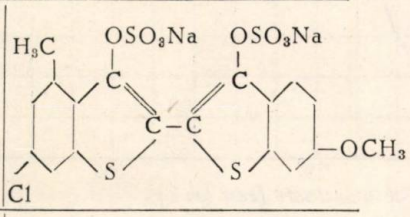
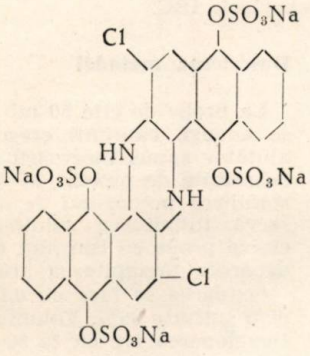
Fig. 1.

Metoda elaborată tinde să elimine dezavantajele menționate. Principiul ei constă în provocarea oxidării, deci în insolubilizarea unui ester sulfuric al

Referat susținut în cadrul simpozionului „Probleme legate de aplicarea coloranților fabricați în R.P.R." la 23 iunie 1961.

leucoderivatului colorantului de cadă în prezența produselor ajutătoare. Avantajul folosirii acestora este stabilitatea lor în condițiile încercării la oxigenul din aer.

După activitatea produselor ajutătoare, soluția coloidală va fi mai mult sau mai puțin intens colorată. Intensitatea culorii obținute este în funcție de concentrația și activitatea produsului ajutător. Încercările efectuate au cuprins trei produse :

Denumirea colorantului conform Colour Index, ediția a II-a	Structura
Indigosolgoldgelb IGK C. I. 59101	
Indigosolscharlach IB C. I. 73356	
Indigosolblau IBC C. I. 69826	

În mod arbitrar a fost aleasă o concentrație de 0,5 g colorant/l. Aceste soluții au fost oxidate cu azotit de sodiu și acid sulfuric, în prezența produsului ajutător.

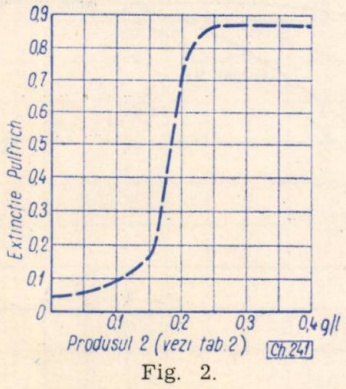


Fig. 2.

Soluțiile, lăsate să stea timp de 20 ore și apoi filtrate, au fost colorimetrate. În funcție de conținutul de produs ajutător aflat în momentul oxidării, au fost obținute soluții mai mult sau mai puțin intens colorate. Figurile 1—3 ilustrează rezultatele obținute cu dinaftilmetansulfonat de sodiu tehnic. Din studiul lor reiese că extincția soluției variază la un moment dat sensibil pentru o diferență minimă de produs ajutător. După acest salt, îndată ce soluția conține cantitatea minimă de produs ajutător necesară pentru menținerea în soluție a colorantului oxidat, extincția devine constantă. Cantitatea de produs ajutător necesară pentru a provoca acest salt este considerată ca un indice caracteristic pentru fiecare produs activ de suprafață. Produsele Roșu C. I. 73356 și Albastru C. I. 69826, fiind mai solubile, au fost folosite pentru a executa încercări comparative. Din figurile 4 și 5 și din tabela 1

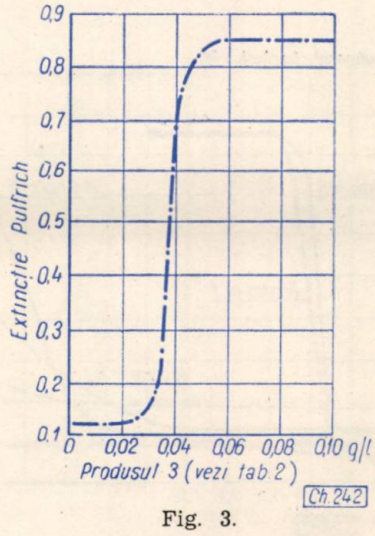


Fig. 3.

Tabela 1

Nr. crt.	Produsul	Cantitatea de produs necesară pentru a menține în suspensie colorantul	
		Roșu C. I. 73356	Albastru C. I. 69826
1	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 1	0,06	0,10
2	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 2	0,25	0,40
3	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 3	0,06	0,10
4	Polioxietilat nr. 1	0,30	0,50
5	Polioxietilat nr. 2	0,30	0,50
6	Derivat de acizi grași condensați	0,30	0,50

Cantitățile de produse ajutătoare necesare pentru a preîntîmpina sedimentarea colorantului sînt extrem de reduse ; de exemplu, 0,06 g/l produs pentru 0,5 g/l colorant roșu C.I. 73356.

se poate observa că eficacitatea produselor ajutătoare variază în același sens la fiecare colorant. Încercările au fost realizate pe produse industriale, în ceea ce

privește atît produsele ajutătoare, cît și coloranții etalon. În cazul colorantului Albastru C. I. 69826, rezultatele obținute au fost verificate pe un produs concentrat, după stabilirea, prin măsurarea tensiunii superficiale, a absenței unui produs ajutător în colorantul etalon.

În concordanță cu constatările lui H o r n u f f, a fost observată independența efectului antifloculant al produselor ajutătoare față de conținutul de electrolit al acestora. Chiar prezența a 100% sulfat de sodiu față de greutatea produsului ajutător nu a influențat efectul antifloculant.

0,15 moli produs ajutător. Acest rezultat concordă, de asemenea, cu cele comunicate de H o r n u f f. 72% din încercările efectuate de acest autor prin cele trei metode citate necesită 0,5—2 moli de produs ajutător pentru un mol de colorant.

În concluzie, metoda propusă este utilă la urmărirea calității produselor ajutătoare, pentru preîntîmpinarea floculării ; ea este simplă și poate fi adaptată metodei de apreciere prin picătura pe hîrtie.

Timpul pentru aprecierea efectului poate fi mai scurt sau mai îndelungat, în ultimul caz apreciindu-se și efectul de peptizare.

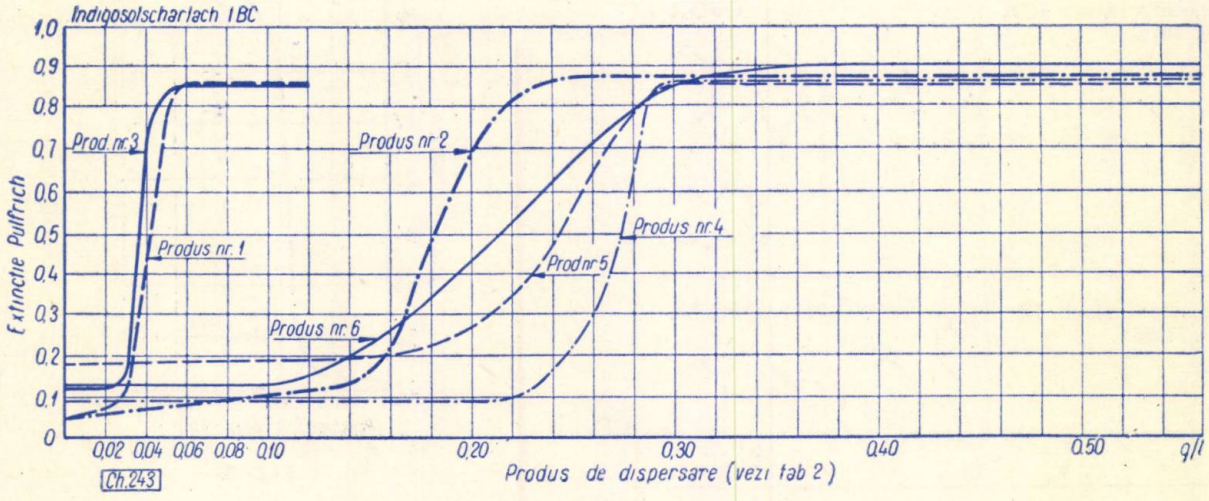


Fig. 4. Indigosolscharlach IBC.

La discutarea rezultatelor obținute trebuie să fim de acord cu R. W i r t h [9], care subliniază necesitatea de a aprecia valoarea unui produs ajutător, într-un proces tehnologic de finisare, nu numai pe baza unui test de laborator de genul celor discutate în prezenta lucrare. Manifestările unui produs ajutător în cursul utilizării decurg în mai multe sensuri. Testurile analitice trebuie să cuprindă însă măsurarea unei singure activități, bine definite — în cazul de față, activitatea de împiedicare a floculării unei soluții de colorant. Din acest motiv, metodele analitice sînt mai utile la urmărirea calității unuia și aceluiași fel de produs, decît la compararea activității unor produse diferite.

Efectuînd un sumar bilanț molar, se observă că pentru un mol de colorant sînt necesari aproximativ

Descrierea metodei

La probe de cîte 50 ml soluție g/l de roșu C. I. 73356 se adaugă cantități crescînde din soluția de produs ajutător supus încercării (concentrația, ca și volumul de soluție de pipetat, se stabilesc prin tatonări ; după stabilirea numărului de ml de la care nu se mai observă tulburarea soluției oxidate, se mai prepară cîteva probe cu cantități crescînde de produs ajutător, deoarece precipitarea are loc în timp).

Oxidarea se face cu 0,1 g azotit de sodiu și 0,5 ml acid sulfuric 96%. Volumul soluției se aduce la 100 ml. Developarea are loc la 30—35°C, timp de 15 min ; probele se lasă apoi ~ 20 ore, după care se filtrează. Se determină extincția maximă la toate filtratele și re-

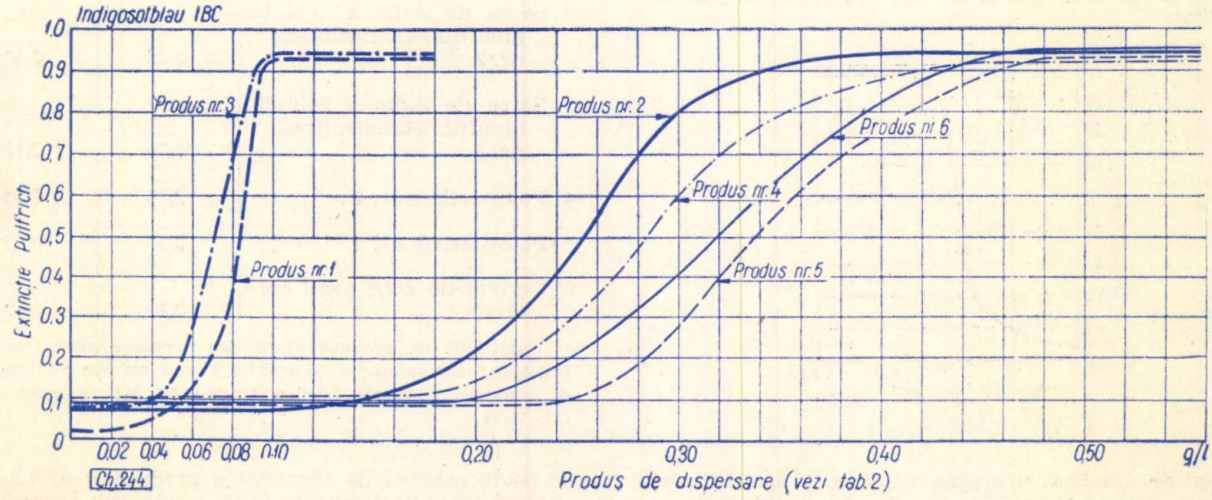


Fig. 5. Indigosolblau IBC

zultatele se înscriu pe o curbă : extincție = funcție de concentrația în produs ajutător.

Extincția devine constantă începînd cu soluția care conține cantitatea minimă de produs ajutător necesară pentru menținerea în soluție a colorantului oxidat. Această valoare este caracteristică fiecărui produs ajutător și reprezintă termenul de comparație pentru stabilirea eficacității produsului de dispersare.

Tabela 2

Nr. crt.	Produsul	Cantitatea de produs/100 g din colorantul	
		Roșu C. I. 73356	Albastru C. I. 69826
1	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 1	12	20
2	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 2	50	80
3	Sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic nr. 3	12	20
4	Polioxietilat nr. 1	60	100
5	Polioxietilat nr. 2	60	100
6	Derivat de acizi grași condensați	60	200

Observații

1. Se recomandă folosirea de soluții proaspete, atît de colorant, cît și de produse ajutătoare.
2. Solubilizarea esterului se face cu apă încălzită la 70°C ; această temperatură nu trebuie depășită, deoarece colorantul se descompune.
3. Atît substanța ca atare (esterul), cît și soluția sa, trebuie ferite de acțiunea directă a luminii, care favorizează apariția particulelor insolubile de colorant.
4. Soluțiile de colorant trebuie ferite de acțiunea vaporilor acizi.
5. Au fost luate în considerare numai produsele ajutătoare care au o putere de dispersare comparabilă cu cea a produsului : sarea de sodiu a acidului dinaftilmetandisulfonic, produs comercial.

În tabela 2 sînt cuprinse rezultatele, exprimate sub forma : cantitatea de produs comercial/100 g colorant.

BIBLIOGRAFIE

1. ISO/R 105 — 1959.
2. Anastasiu St., Jelescu E., Detergenți și alți agenți activi de suprafață. Editura Tehnică, București, 1958.
3. Putilova N. I., Lucrări practice de chimie fizică. Editura Tehnică, București, 1958.
4. Oswald St., Kolloid Beihefte, 1919, p. 10—179.
5. Lindner K., Textilhilfsmittel und Wasschrohstoffe. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1954 ; Melliand 31, 1950, p. 58 ; Seifensieder Ztg. 72, 1946, p. 175.
6. Hornuff v. G., Melliand 41, 1960, p. 1041.
7. Schwenn G., Rackemann C., Melliand 37, 1956, p. 456, p. 1345.
8. Hintzmann K., Rackemann C., Melliand 38, 1957, p. 1055.
9. Wirth R., Deutsche Textiltechnik 11, 1961, p. 89.

ANALIZA PRODUSULUI DE DESHIDROGENARE A ETILBENZENULUI PRIN CROMATOGRAFIA DE REPARTIȚIE GAZ-LICHID

A. Pop, M. Barbul și C. Beșchea

Institutul „Petrochim"-Ploiești

Studiul produselor obținute prin deshidrogenarea etilbenzenului a arătat că acestea conțin, în cantități variabile, etilbenzen și stiren — componenți principali — alături de cantități mici de benzen și toluen.

Conducerea procesului de deshidrogenare și separarea produsului de deshidrogenare în scopul obținerii stirenului se face sub controlul analitic al acestor produse.

Kemodanova L. S. și Turkeltaub N. M. [1], precum și Krivoruciko F. D. și Turkeltaub N. M. [2] au efectuat analize de ametecuri asemănătoare prin cromatotermografie, folosind coloane umplute cu silicagel. În literatură [3] sînt de asemenea indicate valori de reținere a componenților amestecurilor cercetate de noi, pe coloane cu diferite lichide de repartiție (faze staționare) : „Nujol" (ulei de parafină), dinonilftalat, polietilenglicol și altele.

În prezenta lucrare a fost folosit ca umplutură a coloanei cromatografice „Celit 545", impregnat cu ulei greu (fracțiune cu intervalul de fierbere corectat de 500—530°C), care are un conținut mare de hidrocarburi aromatice.

Aparatura folosită a fost un cromatograf cu detecție cu curent de ionizare „Pye Argon", dotat cu un termostat și un dispozitiv de introducere a probelor, de construcție originală. Legătura între coloană și detector se face printr-un tub capilar încălzit. Temperatura detectorului s-a menținut în toate cazurile la 150°C.

Coloana folosită a fost un tub de alamă cu lungimea de 130 cm și diametrul interior de 0,4 cm, umplut cu „Celit 545" (0,3—0,4 mm), impregnat cu 20% g din lichidul de repartiție indicat.

Lucrînd la temperaturi ale coloanei de 100 și 120°C, au fost determinate volumele de reținere V_R, necorectate, și volumele de reținere V_R^0, corectate în raport cu căderea de presiune și compresibilitatea gazului de-a lungul coloanei ; valorile lor sînt trecute în tabela 1.

Tabela 1

Coloana : l = 130 cm, ∅ interior =0,4 cm ; umplutură : „Celit 545" (0,3–0,4 mm), 20% g ulei greu ; gaz purtător : argon, 37 ml/min ; mărimea probei : 0,025–0,10 µl.

Component	Temperatura 100°C		Temperatura 120°C	
	V_R, ml	V_R^0, ml	V_R, ml	V_R^0, ml
Benzen	74	66	37	33
Toluen	191	170	110	99
Etilbenzen	390	347	220	199
Stiren	521	463	298	269

În figura 1 sînt indicate variaţiile volumelor de reţinere V_R faţă de temperatura coloanei, iar în figura 2 cromatograma unui amestec sintetic al componenţilor. Din aceste grafice se deduce că cei patru componenţi ai amestecului sînt bine separaţi în domeniul de temperatură cuprins între 70 şi 120°C.

Temperatura normală de lucru a coloanei a fost de 100°C, la care durata unei analize este de ~ 17 min. La această temperatură, viteza de polimerizare a stirenului este mică [4], neafectînd rezultatele analizelor.

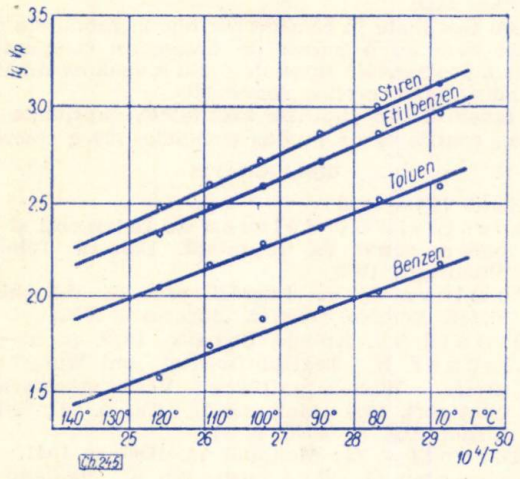


Fig. 1. Evoluţia producţiei mondiale de sulf şi pirită (conţinutul în sulf), milioane tone.

Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice, care au dat rezultatele din tabela 2. Rezultatele analitice au fost calculate folosind ariile de sub vîrfurile cromatografice.

Tabela 2

Component	Amestec 1		Amestec 2	
	Conţinut real, % mol	Conţinut găsit, % mol	Conţinut real, % mol	Conţinut găsit % mol
Benzen	39,0	38,7	29,4	29,0
Toluen	32,0	32,6	17,3	17,7
Etilbenzen	23,4	22,8	19,0	19,4
Stiren	5,6	5,9	34,3	33,9

Metoda permite efectuarea unei analize într-un timp scurt (~ 17 min), cu o precizie obişnuită în astfel de analize, şi poate fi utilizată cu succes la controlul procesului de deshidrogenare a etilbenzenului şi la separarea stirenului din produsele rezultate.

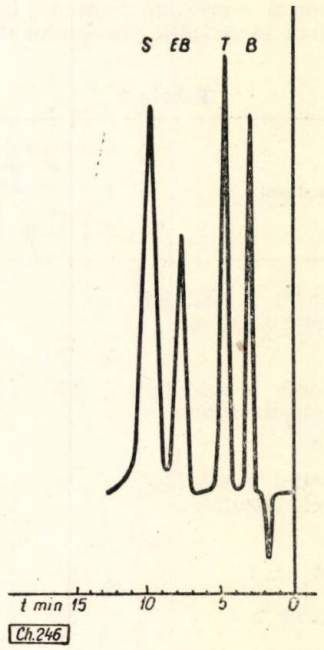


Fig. 2. Evoluţia participaţiei diferitelor sorturi de sulf la producţia mondială, %.
B — benzen ; *T* — toluen ; *EB* — etilbenzen ; *S* — stiren.

BIBLIOGRAFIE

1. Kemodanova L. S. şi Turkeltaub N. M., Zavod. Lab. 1956, *22*, nr. 12, p. 1406.
2. Krivoruciko F. D. şi Turkeltaub N. M., Zavod. Lab. 1956, *22*, nr. 12, p. 1408—1409.
3. Brooks V. T. şi Collins G. A., Chem. and Ind. 1956, *35*, p. 921.
4. Boundy R. H., Boyer R. F. şi Stoesser S. M., Styrene, its polymers, copolymers and derivatives, Reinhold 1952, New Jork, p. 220.

INFORMAŢII ECONOMICE

SULFUL ŞI ACIDUL SULFURIC ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ MONDIALĂ

Cu un deceniu în urmă, producătorii de acid sulfuric erau alarmaţi de aprecierile pesimiste în legătură cu secătuirea rapidă a zăcămintelor de sulf nativ. Tocmai în perioada în care cererile de acid sulfuric deveneau tot mai mari, în scopul refacerii industriei chimice după distrugerile ultimului război mondial, producţia de pirită era şi ea insufcientă. Extinderea folosirii acidului sulfuric în domenii noi (fabricaţia de fibre sintetice, extragerea metalelor rare etc.) sporea îngrijorarea producătorilor vest-europeni. Faţă de această situaţie, în multe state capitaliste s-a mers pînă la restrîngerea exportului în ţările excedentare, iar în cele deficitare, spre utilizarea industrială a noilor surse de sulf din gaze naturale, rafinării, arderea cărbunilor, anhidrită. În prezent se constată însă că industria de acid sulfuric nu numai că a crescut cu aproape două treimi, dar şi că piaţa sulfului este suprasaturată. Alături de vechile ţări producătoare de sulf nativ (Italia, Japonia, S.U.A.), care şi-au mărit producţia, au apărut şi alte state cu producţii importante şi excedentare şi cu perspective deosebite de dezvoltare ; printre acestea sînt R. P. Polonă, Mexicul, Franţa şi Canada. Unele ţări producătoare îşi pun de data aceasta în mod serios problema plasării sulfului produs.

De mai bine de un secol, importanţa acidului sulfuric este deosebită ; după producţia şi consumul de acid sulfuric ale unei ţări se poate aprecia potenţialul industriei sale. Întrebuinţările chimice ale acidului sulfuric sînt extrem de extinse şi variate : de la fabricarea diferiţilor acizi (clorhidric, fosforic, fluorhidric etc.) şi a îngrăşămintelor chimice (superfosfaţi, sulfat de amoniu) pînă la rafinarea petrolului, şi în metalugie. Întrebuinţările acidului sulfuric

în industria chimică organică au trecut în ultimii ani de la producția de coloranți, medicamente și explozivi, mai ales spre fabricarea de insecticide și fibre sintetice. Sulful se consumă în cantități importante și la vulcanizarea cauciucului natural și sintetic ; dintre întrebuințările unor compuși ai sulfului este de menționat în special utilizarea bioxidului de sulf la înălbirea celulozei și hîrtiei și a sulfurii de carbon la fabricarea viscozei.

În continuare va fi prezentată piața sulfului și mai ales a acidului sulfuric, care absoarbe 5/6 din producția mondială de sulf.

Sulful și pirita

Sulful întrebuințat ca atare în combinații provenea în trecut din două surse principale, cu participare aproape egală la consumul mondial : sulful nativ și sulful din pirite și blende. În ultimul deceniu, mai ales sub amenințarea secăturii zăcămintelor de sulf nativ, s-a trecut și la recuperarea acestuia din alte surse : din gaze naturale, din gazele care se degajă la arderea cărbunilor, precum și din unele gaze de rafinărie. În multe țări deficitare în sulf s-a dezvoltat folosirea ghipsului.

Sulful nativ se găsește în cantități importante în următoarele regiuni ale globului : Texas și Luisiana, Sicilia, Japonia și R. P. Polonă. Pînă în anul 1954, în producția de sulf nativ a lumii capitaliste S.U.A. participau cu 85% ; din anul 1958 această participație a scăzut la 66%. Mexicul si Franța au trecut în rîndul marilor producătoare de sulf, iar Canada și R. P. Polonă se vor situa și ele, în viitorul apropiat, între exportatoarele de sulf.

Spre deosebire de Italia și Japonia, unde sulful nativ amestecat cu pămînt se extrage din mine, la fel cu minereurile metalice, în Statele Unite si Mexic, unde sulful se găsește la mare adîncime, el se extrage din pămînt prin procedeul Frasch. Această metodă este asemănătoare cu extragerea țițeiului : se forează pînă cînd se ajunge la zăcămîntul de sulf ; se introduc apoi vapori de apă supraîncălziți și sub presiune, care topesc sulful în zăcămînt. Sub acțiunea aerului cald sub presiune, acesta este expulzat sub formă lichidă si se solidifică după ce a ajuns pe sol. În Franța și Canada, sulful se recuperează din gaze naturale, care conțin un procent de hidrogen sulfurat excepțional de ridicat (15,2% la gazele din Franța — regiunea Lacq și 10—30% la gazele naturale din Canada).

Rezervele mondiale de sulf din toate sursele au fost apreciate în anul 1948 la 350 milioane t (conținut în sulf); în anul 1955, datorită în special bogatelor zăcăminte descoperite în R. P. Polonă, ele au fost estimate la 700 milioane tone. Din această cantitate totală, Uniunea Sovietică deține locul prim cu 25—27% ; R. P. Polonă are 18—20%, iar zăcămintele Statelor Unite par a fi de ordinul celor poloneze, fiind apreciate, împreună cu cele din Mexic, la 32—35%. Urmează Franța, cu 8%, și Italia, cu 7%. Restul țărilor lumii, între care mai importante sînt Japonia, Cipru și Spania, reprezintă diferența de 8—13%.

Evoluția în ultimele șase decenii a producției mondiale de sulf (sub toate formele) și de acid sulfuric este sintetizată în tabela 1 și figurile 1 și 2.

Numai între anii 1938 și 1959, producția de acid sulfuric a crescut de aproape trei ori ; acest indice este mai mare decît al creșterii producției de sulf și al celei de pirită. Aceasta se explică prin dezvoltarea neobișnuită a utilizării altor surse de sulf și prin întrebuințarea unei părți mai mari din sulful total realizat la fabricarea acidului sulfuric.

Între sursele de sulf, pirita a ocupat pînă în anul 1938 locul de frunte, apoi cantitatea de sulf nativ și recuperat a ocupat primul loc. Pe suprafața globului pămîntesc, piritele sînt răspîndite, în general, în alte regiuni decît sulful nativ. Cu excepția Japoniei și Italiei, unde alături de sulf nativ se găsesc și cantități importante de pirită, dintre regiunile bogate în pirită sînt Spania, Cipru, Portugalia și Norvegia, urmate de Finlanda și Grecia. Cu excepția

Tabela 1

EVOLUȚIA PRODUCȚIEI MONDIALE DE SULF ȘI ACID SULFURIC

mii t

Anul	Sulf nativ și recuperat	Pirite și blende (sulf conținut)	Alte surse	Sulf total	Acid sulfuric
1900	545	1 590	—	2 135	4 200
1910	810	2 180	—	2 990	5 000
1920	1 560	1 565	—	3 125	10 000
1938	3 100	4 500	230	7 830	15 700
1950	5 860	4 000	1 853	11 700	27 840
1955	7 510	6 720	2 100	16 330	36 700
1959	8 300	7 112	2 600	18 000	45 800
De cîte ori a crescut producția între 1938 și 1959	2,7	1,6	11,0	2,3	2,8

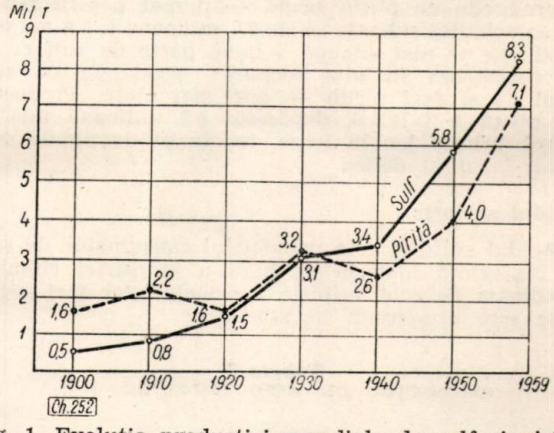


Fig. 1. Evoluția producției mondiale de sulf și pirită (conținutul de sulf), milioane tone.

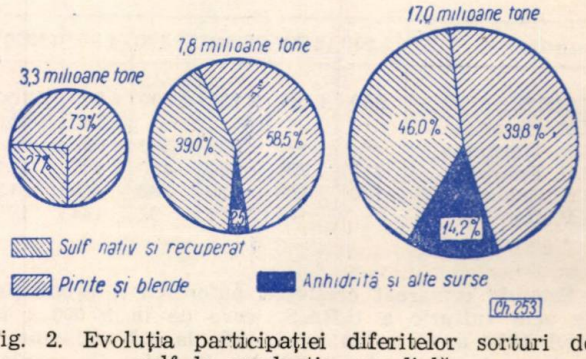


Fig. 2. Evoluția participației diferitelor sorturi de sulf la producția mondială.

Statelor Unite, Italiei, Norvegiei și Portugaliei, aproape toate țările capitaliste sînt deficitare în sulf sau compuși ai acestuia din care se poate recupera industrial sulful. În curînd, Franța și Canada vor dispune de suficient sulf pentru a nu mai fi nevoite a recurge la importuri. Varietatea surselor de sulf în țările capitaliste este indicată în tabela 2.

Tabela 2

PRODUCŢIA DE SULF ÎN UNELE ŢĂRI CAPITALISTE, ÎN ANUL 1958

mii t conţinut de sulf *

Ţara	Sulf nativ	Sulf recuperat	Pirită şi blendă	Anhidrită	Mase de epurare	Total
R.F.G.	—	74	226	—	—	300
Austria	—	—	4	88	2	94
Franţa	—	132	151	7	7	293
Germania	4	—	138	4	—	142
Italia	163	4	738	—	73	978
Norvegia	—	91	198	—	—	289
Portugalia	—	18	275	—	—	293
Anglia	—	50	—	159	119	228
Suedia	—	34	201	—	—	235
S.U.A.	4 719	629	751	—	81	6 180

* Cifrele sub 1 000 t au fost neglijate.

Principalele ţări capitaliste exportatoare de sulf nativ sînt: S.U.A., Mexic, Norvegia, Portugalia şi Italia, iar principalele importatoare: Anglia, R. F. Germană şi Belgia.

În comparaţie cu producţia mondială de sulf (tabela 1) se poate aprecia pentru U.R.S.S. că la producţia de ~ 5,1 milioane t acid sulfuric în 1959 sînt necesare 1,6 milioane t sulf curat; sau, din pirite cu un conţinut mediu de 43% (media mondială) reiese o producţie de pirită brută — numai pentru fabricarea acidului sulfuric — de 3,7 milioane t. La această producţie se mai adaugă o bună parte de sulf ce se întrebuinţează în alte scopuri; producţia de sulf total — şi deci pirită — este mai mare. Producţia de pirită a U.R.S.S. depăşeşte 4 5 milioane t/an şi ocupă primul loc în lume, iar în producţia de sulf total, locul al doilea.

Acidul sulfuric

Acidul sulfuric este principalul consumator de sulf şi reprezintă materia de bază a industriei chimice. Producţia de acid sulfuric a principalelor ţări socialiste este prezentată în tabela 3.

Tabela 3

PRODUCŢIA DE ACID SULFURIC, 100%

mii t

Ţara	1928	1938	1950	1955	1958	1959
Mondial	12 500	15 700	27 840	39 800	44 290	45800*)
U.R.S.S.	200	1 540	2 130	3 800	4 800	5 100
R.P. Chineză	—	—	—	—	748	1 051
R.D. Germană	—	—	300	590	650	—
R.P. Polonă	210	200	280	450	499	610
R.S. Cehoslovacă	170	190	250	380	460	513
R.P. Romînă	—	44	52	92	144	199

* aprecieri.

Este de remarcat creşterea puternică a producţiei de acid sulfuric a U.R.S.S., care de la 20 000 t în anul 1928 a ajuns în anul 1938 la 1,5 milioane t, deci pe locul 4, după S.U.A., Japonia, Germania; din anul 1950 a depăşit Japonia şi R. F. Germană, ajungînd pe locul 2. Evoluţia producţiei de acid sulfuric a ţărilor capitaliste este prezentată în tabela 4. Dacă producţia totală de acid sulfuric a Statelor Unite este de cinci ori mai mare decît a R. F. Germane şi de şase ori mai mare decît a Angliei, diferenţa de producţie calculată pe cap de locuitor în aceste ţări se reduce enorm; astfel, S.U.A. nu mai prezintă nici cel puţin îndoitul producţiei celorlalte ţări menţionate.

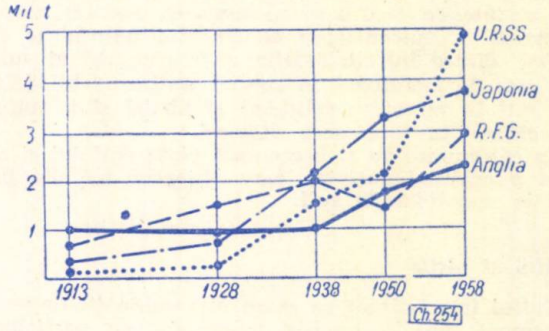


Fig. 3. Evoluţia producţiei de acid sulfuric în principalele ţări producătoare din Europa şi Asia, milioane tone.

Tabela 4

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE ACID SULFURIC ÎN PRINCIPALELE ŢĂRI CAPITALISTE, kg/CAP DE LOCUITOR

Ţara	1938	1950	1955	1958	1959
S.U.A.	29,1	78,0	86,0	82,5	87,5
R.F.G.	28,5	30,5	46,0	57,0	55,2
Franţa	30,8	29,7	34,2	40,0	41,0
Anglia	21,3	36,1	40,5	44,0	
Italia	25,2	27,6	40,3	41,4	41,5
Japonia	—	—	—	41,2	
Mondial	7,1	10,7	14,7	15,5	15,8

În ceea ce priveşte sursele de sulf folosite pe plan mondial la fabricarea acidului sulfuric, ele se prezintă astfel: sulf nativ 46,0%, pirită 39,8%, alte surse 14,2%.

Utilizările acidului sulfuric. Acidul sulfuric fabricat se întrebuinţează în toate ţările, într-o cantitate disproporţionat de mare faţă de consumul total, la fabricarea îngrăşămintelor chimice (superfosfat şi sulfat de amoniu). În acest sector se foloseşte, din consumul total, aproximativ 3/4 în ţările socialiste, aproximativ 1/3 în S.U.A. şi Anglia, 1/2 în Franţa şi R. F. Germană şi 3/4 în Italia şi Japonia. În toate ţările, cu excepţia Japoniei unde raportul este invers, industria superfosfaţilor consumă mai mult acid sulfuric decît cea a sulfatului de amoniu. Alte domenii importante de utilizare a acidului sulfuric sînt fabricarea chimicalelor şi industria textilă, în special la fabricarea fibrelor sintetice (fig. 4):

Îngrăşăminte chimice	54,0%
Chimicale	17,9%
Textile artificiale şi sintetice	14,1%
Metalurgie	4,6%
Diverse	9,4%
Total . . .	100,0%

La fabricarea acidului sulfuric se întrebuinţează sulf de diferite provenienţe: nativ, din pirite şi blende, anhidrită, din gaze etc. Este de remarcat creşterea participaţiei surselor noi şi în special a ghipsului şi recuperarea sulfului din gazele naturale. Utilizarea instalaţiilor pentru fabricarea acidului sulfuric din ghips — care este o materie primă extrem de larg răspîndită — s-a dezvoltat în special în ţările lipsite şi de sulf şi de pirită. Dintre instalaţiile pe bază de ghips sînt: cea de la Wolfen din R. D. Germană, cu o capacitate de 165 000 t/an, la Billingham, în Anglia, de 110 000 t/an, iar alta la Sundri, în India de 210 000 t/an. Astfel de instalaţii s-au extins şi în Austria, Pakistan, Franţa; a intrat în funcţiune instalaţia de la Koswig din Republica

Democrată Germană, cu o capacitate de 100 000 t/an, care va avea final capacitatea de 300 000 t/an şi va fi cea mai mare instalaţie din lume pentru producerea acidului sulfuric pe bază de ghips.

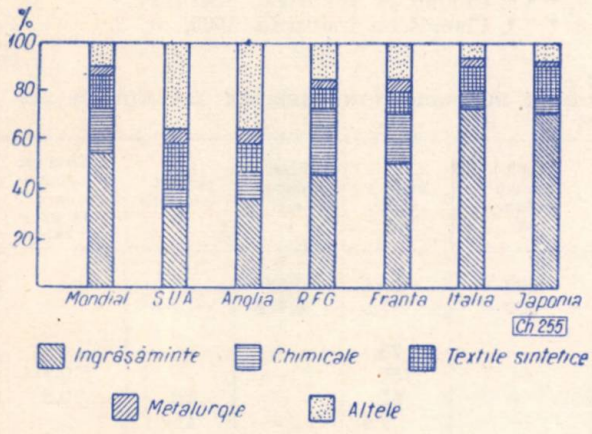


Fig. 4. Principalele utilizări ale acidului sulfuric în unele ţări capitaliste în anul 1958, %.

Creşterea producţiei de acid sulfuric şi implicit de sulf va continua şi în următorii ani. Este mai greu de apreciat cu cît va creşte producţia de sulf nativ sau sulf din pirită; planurile pentru sulful recuperat din gaze arată, pentru totalul ţărilor capitaliste, următoarea creştere:

	1960	1965	1970
milioane t	3,2	6,4	7,5

Aspecte economice. Cele două procedee principale de fabricare a acidului sulfuric (procedeele de contact şi cu camere) au evoluat extrem de rapid în favoarea celui de contact, care dă acid sulfuric de concentraţie deosebită şi de calitate superioară, necesar în special la fabricarea noilor fibre sintetice. Astfel, pe plan mondial, procedeul de contact, care reprezenta în anul 1910 10%, a trecut la 27% în 1927, la 68% în 1950 şi la 75% în 1958. Defalcarea preţului de cost al acidului sulfuric pentru cele două procedee este indicată în tabela 5.

Tabela 5

ELEMENTELE PREŢULUI DE COST, %

Factori	Procedeul contact	Procedeul camere
Materii prime	72,5	75,5
Energie	7,1	2,8
Manoperă	2,3	2,5
Întreţinere	3,5	1,7
Cheltuieli generale şi amortizare	14,6	17,5

Costul investiţiilor pentru unele fabrici de acid sulfuric (metoda de contact) este:

Capacitatea, t/an	Costul, milioane ruble noi *
33 000	0,9
41 500	0,9
50 000	1,1
106 000	1,8
133 000	1,8

* 1 rublă nouă = 1,1 dolari.

O problemă mult discutată şi controversată este rentabilitatea utilizării diferitelor materii prime în fabricarea acidului sulfuric.

Tabela 6 prezintă date recente asupra costului investiţiilor.

Tabela 6

COSTUL INVESTIŢIILOR ŞI AL ACIDULUI SULFURIC REZULTAT DIN DIFERITE MATERII PRIME ÎNTR-O INSTALAŢIE CU CAPACITATEA DE 66 000 t/an

Materia primă	Investiţii, mii ruble*	Costul acidului sulfuric, ruble/t				
		Total,** ruble/t	din care			
			materii prime	cost de fabricaţie	amortizări	recuperări
A	B	C	D	E	F	G
Sulf nativ	1 108	13,50	8,30	3,25	3,60	0,65
Hidrogen sulfurat	1 440	14,00	6,75	2,95	5,15	0,85
Recuperarea gazelor de la prăjirea concentratelor de zinc	1 440	8,30	—	3,15	5,15	—
Pirită	2 250	18,50	6,75	5,40	8,10	1,75
Anhidrită	3 150	22,50	2,70	9,60	10,20	—

* 1 rublă nouă = 1,1 dolari.
** total = D + E + F − G.

Investiţiile totale pentru o fabrică de acid sulfuric cu capacitate de 66 000 t/an, folosind ca materie primă sulf nativ, reprezintă 1,1 milioane ruble noi; dacă se foloseşte pirită, costul se ridică la 2,25 milioane ruble, iar pe bază de anhidrită (sau ghips) ele sînt de 3,15 milioane ruble. Aşadar, raportul acestor investiţii este, pentru o instalaţie de acid sulfuric de aceeaşi capacitate, de:

	Sulf nativ	Pirită	Anhidrită
	1	: 2	: 2,9
sau rotunjit	1	: 2	: 3

Costul mai ridicat al investiţiilor în cazul cînd se foloseşte pirită sau anhidrită se compensează, în bună parte — mai ales pentru capacităţi mari de producţie — cu costul materiei prime, deoarece ghipsul calculat în conţinutul de sulf este de două ori mai ieftin decît pirita şi de 2,5 ori mai scăzut decît sulful nativ. Consumurile specifice, pe baza diferitelor materii prime, sînt date în tabela 7. Preţul unei tone de sulf curat este aproape egal cu al unei tone de acid sulfuric. Întrucît pentru fabricarea unei tone de acid sulfuric este necesară numai 1/3 t sulf, diferenţa de preţ susţine celelalte cheltuieli de fabricaţie.

Preţul sulfului nativ este concurat şi de extinderea producţiei de sulf secundar. Alte calcule arată că în ultimii 20 de ani preţul metalelor a crescut cu 150%, în vreme ce preţul acidului sulfuric a crescut cu numai 50%. Nu poate fi neglijat nici celălalt aspect al problemei: preţurile joase ale sulfului au stimulat creşterea consumului de acid sulfuric şi extinderea utilizării lui în fabricarea altor produse (fibre sintetice, bioxid de titan etc.). Preţul sulfului variază, evident, de la o ţară la alta; în concurenţa dintre Statele Unite şi Mexic, la care se alătură Franţa şi Canada, se constată că preţul tonei de sulf din S.U.A. este de 23—24 dolari, în vreme ce în Canada şi Mexic se oferă cu 20,5 dolari tona. Preţul sulfului italian, de 29 dolari/t, este extrem de ridicat; el nu poate fi plasat decît în ţările vecine şi în condiţii speciale. Este de remarcat că R. F. Germană, care cumpără pirită din alte ţări, livrează sulf curat la acelaşi preţ ca şi Italia.

Acidul sulfuric nu este un produs de export. Preţul scăzut al acestuia nu suportă transporturi costisitoare

şi, în general, periculoase. El se exportă în cantităţi foarte reduse, abia 1% din producţia mondială, şi numai în ţările vecine. Statele deficitare în acid sulfuric importă materia primă — sulful sau pirita — fabricînd acidul sulfuric în cadrul industriei chimice, cît mai aproape de centrele de consum.

Tabela 7

CONSUMUL SPECIFIC ŞI DE UTILITĂŢI LA FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC DIN DIFERITE MATERII PRIME, H_2SO_4 100%

Materia primă	Manoperă, om-ore	Forţă, kWh	Apă pentru cazane, m³	Apă pentru răcire, m³	Abur recuperat, t	Combustibil, l	Produse secundare recuperate
Sulf	0,24	10	200	26,6	0,63		—
Hidrogen sulfurat	0,24	40	300	57,0	0,906		—
Gaze de la prăjirea concentratelor zincoase	0,24	60	—	76	—		—
Pirite	0,48	120	—	152	—		0,5
Anhidrită	0,72	140	—	57	—	152	0,6
Acid uzat 50% H_2SO_4	0,12	40	—	7,6	—	114	—
	0,12	75	—	7,6	—	209	—
	0,24	50	—	64,6	—	60	—
	0,48	100		114	—	24	—

BIBLIOGRAFIE

1. Banciu A. S., Lipsa mondială a sulfului. Rev. Chim., 1956, nr. 5, p. 284—298.
2. * * *, Chemik, 1961, nr. 2.
3. * * *, Ind. Mineraria, *VII*, 1960 şi *X*, 1960.
4. Guerin H., Le problème mondial du soufre. Chimie et Industrie, 1954, 4.IV.1954.
5. * * *, Chemical Trade Journal, 25.XII.1959.
6. * * *, Biki, 9.VI.1959 ; 23.VII.1960.
7. * * *, Chimie et Industrie, 5.XI.1959.
8. * * *, Chemische Industrie, 1960, nr. 2.
9. * * *, Chem. Eng. News, 4.VII.1960.
10. * * *, E.W.D., 23.XI.1960.
11. * * *, L'Industrie chimique en Europe 1958, nr. 69 (OECE).
12. Anecker, West, Manufacture of sulfuric acid. Reinhold Publishing Co., 1959.

BREVETE

METODĂ DE OBŢINERE A HIDROGENULUI:
Brevet U.R.S.S. nr. 126872/1960, Cl. 12 *i*,1.

Aplicarea metodei descrise în brevet permite obţinerea hidrogenului din ferosiliciu şi soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, fără încălzirea apei; ea permite accelerarea reacţiei între componenţii menţionaţi. Procesul este condus în prezenţă de 5—15% pulbere de aluminiu. Acest adaos mic de aluminiu dă o cantitate de căldură suficientă (pe seama reacţiei cu hidroxidul de sodiu), hidrogenul începînd să se degaje aproape imediat. După 1—4 min manometrul înregistrează presiuni destul de mari, în funcţie de cantitatea şi calitatea aluminiului.

Folosirea metodei este comodă în condiţiile unei clime reci, în staţiuni aerologe, în expediţii, precum şi în generatoare de gaze de joasă şi înaltă presiune.

PROCEDEU DE CONCENTRARE A CLORULUI DIN GAZUL ANODIC:
Brevet U.R.S.S. nr. 130039/1960, Cl. 12 *i*, 3.

Este cunoscută metoda de concentrare a clorului din gazul anodic care se formează la electroliza clorurilor topite ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase prin izolarea clorului lichid din gazul anodic comprimat, urmată de evaporarea clorului. Procedeul brevetat se deosebeşte prin aceea că o pastă din clor este lichefiată datorită căldurii latente de evaporare a clorului lichid. Folosirea acestei călduri latente permite reducerea consumului de energie pentru concentrarea clorului anodic — procedeu ce permite izolarea din gazul anodic a 95% din clor. Clorul gazos obţinut nu conţine practic nici un fel de impurităţi.

PROCEDEU DE OBŢINERE A CARBONATULUI DE SODIU:
Brevet R.S.C. nr. 94377/1960, Cl. 12 *l*, 14.

Calcinarea bicarbonatului de sodiu pentru obţinerea carbonatului de sodiu se efectuează în general în cuptoare de calcinare rotative, încălzite din exterior. Diferitele sisteme prezintă dezavantajul că sînt neeconomice, necesitînd cheltuieli de investiţii şi întreţinere mari, iar calcinarea nu se face la o temperatură uniformă. Procedeul inventat îndepărtează toate dezavantajele procedeelor amintite, păstrînd avantajele procedeului în pat fluidizat. Principiul său constă în aceea că gazul rezultat este aspirat din spaţiul de calcinare, încălzit într-un încălzitor şi apoi introdus în masa de calcinare. Aceasta aduce o serie de avantaje de ordin economic şi simplifică circulaţia materiei prime, asigurînd un proces eficient.

OBŢINEREA CU RANDAMENTE MARI A ETILENEI DIN HIDROCARBURI PARAFINICE:
Brevet R.D.G. nr. 18584, clasa 12 o, grupa 1901, 14.IV.1960.

Hidrocarburile parafinice gazoase, încălzite la temperaturi peste 600°C, se transformă parţial în etilenă, obţinîndu-se şi alte produse: metan etc.

Pentru realizarea unor randamente bune în etilenă a fost elaborat următorul procedeu: un curent de hidrocarburi parafinice încălzite la 600—700°C se amestecă cu vapori de apă încălziţi la 1 000—1 100°C, astfel ca temperatura amestecului să atingă 880°C; amestecul este trecut printr-un tub umplut cu bile de porţelan, cu viteza necesară rămînerii în tubul de reacţie timp de 0,5 s. Etilena a fost obţinută cu randament de 80%, metanul formîndu-se în aceste condiţii numai în cantităţi mici. Temperatura de 880°C este optimă pentru formarea etilenei.

T. Bota, C. Bucur, I. Drimuş, L. Stănescu, D. Săndulescu, **O reacţie Diels-Alder catalizată**

În ultimul timp 1,2 au fost publicate informaţii în legătură cu o serie de reacţii Diels-Alder catalizate de halogenuri metalice ($AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $FeCl_3$, $TiCl_4$). Rezultatele obţinute de autori în cercetarea sintezei biciclo-[2,2,1]-heptadienei-2,5 (I) (norbornadiena) se încadrează în această serie de reacţii [3].

Sinteza (I) a fost descoperită de Hyman [4] prin reacţia dintre ciclopentadienă (II) şi acetilenă (III), la 343°C şi 6 at; randamentul este de 32% pentru un timp de contact de 2 min. Recent, acest procedeu a fost modificat de Neniţescu şi colaboratorii săi [5], prin introducerea directă în reactor a dimerului (II), rezultatele obţinute fiind aproximativ identice [6].

În experienţele efectuate, sinteza (I) a fost realizată în sistem continuu, la presiunea atmosferică şi la 144°C, folosind ca masă de contact CuCl + NH_4Cl depus pe cărbune activ granulat.

Una dintre experienţe, nu dintre cele mai reuşite, a condus la următorul rezultat: peste 100 g cărbune activ cu 15 g CuCl + 8,1 g NH_4Cl au fost trecute 5,95 g/h (II) şi (III), în raportul molar III:II=3:1; a fost obţinută o conversie specifică de 20% [3]. Nichelul redus şi unele dintre combinaţiile sale complexe au prezentat în aceleaşi condiţii o activitate catalitică evidentă, dar mai slabă.

Amestecul de reacţie a fost analizat prin cromatografie gaz-lichid cu ajutorul unei coloane de 2 m cu tricrezilfosfat 10% depus pe cărămidă refractară la 90°C; separarea cromatografică a permis determinarea (I, II, III) alături de dimerul (II) şi alţi produşi de reacţie; (II) a fost separat şi prin distilare şi identificat prin metode chimice obişnuite.

Institutul de cercetări chimice

1 P. Jates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, p. 4437.

2 C. Fray, R. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, p. 249; B. P. 835840, 1960.

3 T. Bota, C. Bucur, I. Drimuş, L. Stănescu, D. Săndulescu, Brevet R.P.R., 1959.

4 I. Hyman & Co., B. P. 498176, 1951; C. A. 1955, 49, p. 372.

5 I. Pogany, E. Ciorănescu, M. Avram, I. Necşoiu, F. Badea, Rev. Chim., 1960, 11, p. 446.

6 N. Belikova, L. Volfson, K. Kuzneţova, N. Melnikov, A. Person, A. Plate, M. Preaşnikova, Jurnal prikladnoi himii, 1960, 33, p. 454.

M. Sterescu: **Identificarea şi dozarea acidului α,ε-diamino-capronic (lisina) în prezenţa acidului α,ε-diamino-pimelic, prin cromatografie pe hîrtie**

În cadrul studiilor pentru obţinerea prin biosinteză a lisinei a fost necesară stabilirea unei metode pentru identificarea şi dozarea lisinei. Dintre metodele încercate, cromatografia pe hîrtie a fost cea mai adecvată. După numeroase încercări pe hîrtie îmbibată cu soluţii tampon de diferite *p*H-uri, rezultatele cele mai bune au fost obţinute pe hîrtie Whatman nr. 1, îmbibată cu soluţie tampon cu *p*H = 12; drept dizolvant a fost folosit fenol saturat cu soluţie tampon cu *p*H = 12. În acest sistem, lisina are valoarea $R_f = 0{,}8$, iar acidul α, ε-diaminopimelic rămîne în apropierea liniei de start. Pentru economie de timp a fos folosită cromatografia circulară.

În mijlocul unei rondele de hîrtie cu diametrul de circa 20 cm se trasează cu compasul un cerc (linia de start), cu diametrul de ~ 3 cm. Hîrtia este îmbibată cu o soluţie tampon cu *p*H=12 (50 ml Na_2HPO_4 0,067 *M* se amestecă cu 50 ml NaOH 0,067 *M*) şi se lasă să se usuce la aer. Se pipetează pe linia de start, în două puncte opuse, 25 γ lisină, respectiv amestecul de lisină şi acid α,ε-diaminopimelic. Se developează radial 3 ore, folosind ca dizolvant fenol saturat cu soluţie tampon cu *p*H= 12 (100 ml fenol pentru cromatografie se agită la pîlnia de separare cu 24 ml soluţie tampon cu pH=12; după 30 min se îndepărtează stratul apos).

Se scoate hîrtia din vas, se usucă şi se pulverizează cu o soluţie de ninhidrină 0,5% în alcool butilic; se usucă 15 min la 105°C.

Pentru dozare se taie petele corespunzătoare lisinei etalon şi lisinei din amestecul de dozat. Petele se aduc în două eprubete şi se tratează cu cîte 0,5 ml soluţie de clorură de cadmiu în alcool metilic (0,1 clorură de cadmiu se dizolvă în 100 ml alcool metilic 60%). Se agită. Se mai adaugă cîte 5,5 ml alcool metilic 60%. Se agită din nou 5 min; se filtrează şi se citeşte la fotometru, faţă de apă ca martor, pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ).

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

Gh. Mandric: **Determinarea etilenglicolului în aer**

Pentru determinarea etilenglicolului în aer, literatura de specialitate recomandă metode spectrofotometrice de absorbţie în infraroşu sau în ultraviolet (C. Z. Nawrocki, F. S. Brackett şi H. W. Werner, *J. Ind. Toxicol*, 1944, 26, p. 193) şi metode de oxidare a etilenglicolului cu periodat; formaldehida obţinută este titrată cu iod (R. C. Reinke şi E. N. Luce, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 18, p. 244), sau determinată polarografic (B. Warshowsky şi P. J. Elving, *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 18, p. 253).

În cercetările întreprinse de autori, determinarea etilenglicolului a fost efectuată prin oxidarea acestuia cu acid periodic şi îndepărtarea excesului de acid periodic cu acetat de plumb, în prezenţa bicarbonatului de sodiu. Dozarea aldehidei formice obţinute în reacţie a fost efectuată cu acid cromotropic.

Condiţiile optime de lucru au fost cercetate cu cantităţi mici de etilenglicol; s-a stabilit că este necesară concentraţia de acid periodic de 0,010 *n*, cantitatea de 20 mg de acid cromotropic pentru o probă şi timpul de oxidare de 60 min. Viteza de aspiraţie a aerului poate fi de 0,5 l/min, deoarece de-abia la 1 l/min etilenglicolul este absorbit în al doilea vas de absorbţie.

Metoda de lucru

Se recoltează 2—5 l aer, cu viteza de 0,3—0,5 l/min. Aerul este absorbit în două microabsorbante, conţinînd fiecare cîte 3 ml apă distilată.

Lichidul din microabsorbante se aduce într-o eprubetă gradată şi se completează la 8 ml cu apa de spălare a microabsorbantelor. Se întocmeşte o scară etalon cu cantităţi de 0; 2; 4; .... 20 micrograme etilenglicol, completînd volumul de 2 ml cu apă distilată.

Într-o eprubetă cu 2 ml din proba de analizat se adaugă — atît în probă cît şi în scara etalon — cîte 0,5 ml acid periodic (0,010 *M* în acid sulfuric 0,05 *M*). Se lasă în repaus timp de o oră. Se adaugă apoi în probe cît şi în etaloane cîte 1 ml acetat de plumb 10% şi 0,5 ml soluţie de bicarbonat de sodiu *n*. Se centrifughează şi apoi se iau din supernatantul probei şi al scării etalon cîte 2 ml, care se introduc în eprubete incolore, pentru colorimetrare. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 5 ml acid cromotropic (0,2 g acid cromotropic + 2 ml apă distilată + 48 ml acid sulfuric *13 M*). În cazul cînd, la adaosul reactivului se obţine o opalescenţă, se centrifughează proba respectivă; se ţine pe baie de apă, la fierbere, timp de 30 min. Se compară coloraţia probei cu cea corespunzătoare din scară. În cazul folosirii fotometrului Pulfrich se face în prealabil o diagramă etalon. Rezultatele

se vor înmulți cu 4 și apoi se vor raporta la numărul de litri de aer recoltat.

Tabela 1

Concentrația etilenglicolului, micrograme	2	4	6	6
ε	0,060	0,110	0,170	0,235

(continuare)

10	12	14	16	18	20
0,300	0,365	0,430	0,490	0,550	0,610

Experimentînd metoda într-o întreprindere industrială, în diferite faze de lucru, au fost obținute valori cuprinse între 0,007—0,013 mg etilenglicol/l aer.

Institutul de igienă R.P.R. Filiala Iași

W. H. Unterman: **O nouă reacție de identificare a nistatinei**

Pînă în prezent se cunosc puține reacții de identificare a nistatinei. J. D. Dutcher și colab. (*Antib. Annual* 1953—1954, p. 191—194) arată că nistatina dă testele Molisch și carbazol; cu H_2SO_4 dă o coloratie violet-albastră, iar cu $FeCl_3$ în prezența $K_3Fe(CN)_6$ formează o coloratie albastră. H. Laubie (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 98,* 1960, nr. 1) propune două reacții pentru identificarea nistatinei: reacția Selivanof pentru cetoze și reacția cu HCl concentrat și $FeCl_3$, cînd se formează o coloratie verde. În Farmacopeea S.U.A., ed. XVI, sînt descrise două reacții de identificare a nistatinei: prima folosește coloratia verzuie pe care o formează nistatina cu fosfowolframat de molibden, iar cealaltă, reacția cu soluție de fuxină-pirogalol. Reacția de identificare propusă se bazează pe formarea unei colorații galben-roșietice (în funcție de conținutul de antibiotic), la încălzirea unei soluții de nistatină în dimetilformamidă, în prezența clorurii de aluminiu. După cum rezultă din spectrul de absorbție în ultraviolet, care apare modificat, și din faptul că zaharurile aminate (în compoziția nistatinei intră micosamina) nu dau reacția de culoare cu $AlCl_3$, în reacția de formare a complexului colorat intervine, probabil, porțiunea de tetraenă conjugată din molecula nistatinei. Prezența apei micșorează mult sensibilitatea reacției sau, în cantitate mare, împiedică apariția coloratiei. Complexul colorat apare și la rece, dacă soluția de nistatină a fost în prealabil încălzită. Coloratia se intensifică prin încălzire ulterioară, după adăugarea reactivului.

Modul de lucru

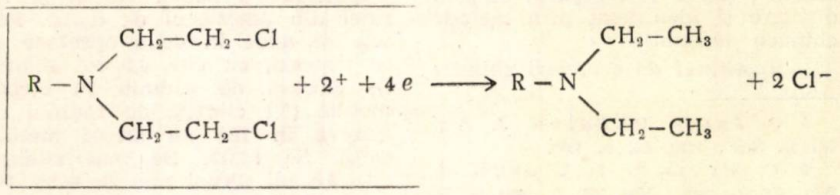
Aproximativ 20 mg nistatină se dizolvă în 10 ml dimetilformamidă. Din această soluție, 1—2 ml se tratează cu 1 ml soluție 4% $AlCl_3.6H_2O$ în dimetilformamida (obținută printr-o ușoară încălzire a reactivului în dizolvant) și se menține într-o baie de apă în fierbere. După cîteva minute apare o coloratie roșietică, care se intensifică prin prelungirea duratei de încălzire. Reacția se poate face și în picătură, în felul următor: într-o microeprubetă se introduce o picătură de soluție de analizat (conținînd circa 10 γ antibiotic) și o picătură de soluție de reacție. După o ușoară încălzire pe reșou apare o coloratie oranj.

Specificitatea reacției

Reacția descrisă nu este dată de unele antibiotice uzuale (penicilină G, procain-penicilină, streptomicină, dihidrostreptomicină, neomicină, eritromicină). Antibioticele tetraciclinice reacționează în condițiile descrise, deosebindu-se de nistatină: clortetraciclina și tetraciclina formează la rece, în prezența $AlCl_3$, colorații galben-verzui, iar prin încălzire coloratia devine galben închisă, sau galben-oranj în cazul oxitetraciclinei *). Nistatina nu reacționează la rece, iar prin încălzire cu $AlCl_3$ coloratia formată este mult mai intensă la concentrații egale, și diferită (portocaliu-roșetică) de tetraciclină (galben închis). Reacția descrisă este dată și cu $SbCl_3$ în loc de $AlCl_3$.

Întrucît există proporționalitate între conținutul de antibiotic și intensitatea coloratiei obținute, în prezent este studiată posibilitatea aplicării acestei reacții la dozarea cantitativă a nistatinei.

Fabrica de antibiotice Iași Serviciul de cercetări



*) F. Weigand și E. Csendes (*Chemische Berichte 85,* 1952, nr. 1, p. 54) au propus identificarea clortetraciclinei și oxitetraciclinei cu $TiCl_3$ în soluție de metanol și piridină, cu formarea unei colorații verde închisă. Ishidate Morizo și Takeichi Sakaguchi (*Pharm. Bull. 3,* 1955, p. 147) arată că la adăugarea unei soluții de $AlCl_3$ anhidră în alcool absolut, peste o soluție butanolică de aureomicină, se produce o coloratie oranj.

S. Arizan, M. Sterescu, R. Simionovici: **Studiul polarografic și cromatografic pe hîrtie al clorhidratului de *p*-di-(2-cloretil)-amino-*L*-fenil-alanină (sarcolizină) și al clorhidratului de *p*-metoxi-*m*-di-(2-clor-etil)-amino-*L*-fenil-alanină (M.M.S.)**

Unul dintre cei mai eficienți citostatici, sarcolizina, și analogul său, produsul M.M.S., au fost sintetizați și în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice. Pentru stabilirea purității produselor și a eventualei degradări în timp a acestora au fost efectuate studii polarografice și cromatografice pe hîrtie.

Sarcolizina a putut fi preparată cromatografic pe hîrtie, în sistemul clasic pentru amino-acizi; alcool butilic — acid acetic — apă (40:10:50) identificîndu-se cu ninhidrina.

Produsul M.M.S. nu a fost separat în acest sistem; după numeroase încercări s-a stabilit că sistemul de dizolvanți care dă cele mai bune rezultate este alcool butilic — acid clorhidric concentrat—apă (60:30:30), în care se separă și sarcolizina. Identificarea a fost efectuată și în acest caz cu ninhidrină.

Spre deosebire de *L*-fenil-alanină, sarcolizina și produsul M.M.S. se electroreduc pe electrodul picător de mercur, datorită mecanismului din schema de mai jos.

Metoda este utilă și se referă la gruparea — N = $(C_2H_4.Cl)_2$, care poate fi cu ușurință degradată și care măsoară activitatea produselor.

Polarogramele au fost efectuate în soluții hidro-alcoolice și în prezența clorurii de litiu ca electrolit indiferent.

Au fost verificate rapoartele Id/C și $Id/h^{1/2}$ constante pentru concentrații cuprinse între 0,04 g—0,20 g la 100 ml. Potențialele jumătăților de treaptă pentru ambele substanțe, față de electrodul saturat de calomel, au fost —1,54 V.

Eventuala prezență a azot-iperitei poate modifica rezultatele obținute prin metoda polarografică.

Pentru a obține rezultate sigure, substanțele sînt supuse inițial unui examen cromatografic pe hîrtie. Petele corespunzătoare sarcolizinei, respectiv produsului M.M.S., sînt extrase din hîrtie și dozate polarografic.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

UZINELE CHIMICE RÎȘNOV

produc pe bază de acetat de polivinil și alcool polivinilic:

- **ADEVIN — P, emulsie de acetat polivinilic plastifiat 10% cu adaos de alcool polivinilic.**
- **ADEZIN, soluție acetonică a rășinii de acetat polivinilic.**
- **ALCOOL POLIVINILIC, cu indice de saponificare în limitele 20 — 80. Gradul de polimerizare 60 — 75%.**

Produsele Uzinelor chimice Rîșnov se livrează pentru diferitele sectoare ale economiei naționale, avînd aplicații în:

chimie
industria alimentară
industria ușoară
industria celulozei și hîrtiei, etc.

MIPC ● UZINELE CHIMICE RÎȘNOV ● REGIUNEA BRAȘOV
TELEFON: RÎȘNOV-34, BRAȘOV-1134

Produse chimice — Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă :
● Oxid de zinc calitatea I ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice 1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83 % se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

SOLEX

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 **B U C U R E Ș T I**

Întreprindere metalurgică de stat

A APĂRUT

VOLUMUL VIII

DIN

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ

Volumul conține termenii directori care încep cu litera Fis — G

COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

Vă puteți procura acest volum, ca și cele anterioare, la librării, difuzorii de cărți din întreprinderi și prin „Publicațiile Tehnice ASIT", București, str. Ion Ghica nr. 3, raionul Tudor Vladimirescu, cont 070 124 B.R.P.R. — filiala I. V. Stalin.

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

FABRICA DE ANTIBIOTICE

Iași

ANTIBIOTICE

PENICILLIN G

- 200.000 U.I.
- 400.000 U.I.
- 1.000.000 U.I.

POLICILIN

DIHYDROSTREPTOMYCIN
SULFAT

Endocilin

Aminocilin

STREPTOMYCIN
SULFAT

Produce următoarele antibiotice:

— Penicilină G sare de potasiu, condiționată în flacoane de 200 000 u. i. — 400 000 u. i. — 1 000 000 u. i.
— Streptomicină sulfat condiționată în flacoane a 1 g bază.
— Dihidrostreptomicină sulfat condiționată în flacoane a 1 g bază.
— Aminocilin condiționată în flacoane a 600 000 u. i.
— Policilin — amestec de streptomicină, procainpenicilină și penicilină G sare de sodiu.
— Endocilin — amestec de procain și penicilină G sare de potasiu.

UZINELE CHIMICE

9 MAI

PRODUC:

PRODUSE ANTIINCENDIARE
REVELATORI FOTOGRAFICI
OXIGEN
AZOT

ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID 2·4 D

— Ierbicid selectiv pentru păioase, porumb și unele legume
— Stimulator în cultura tomatelor

Folosiți cu încredere

PRODUSELE FABRICATE DE UZINELE CHIMICE 9 MAI BUCUREȘTI
Bd. Ion Șulea nr. 246 bis
Telefon : 21.20.80

ISRS

INGINERI ȘI TEHNICIENI

Citiți publicațiile editate de

Institutul de Studii Romîno-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele Romîno-Sovietice, seriile :

Metalurgie
Matematică-Fizică
Chimie

Revistele de Referate, seriile :

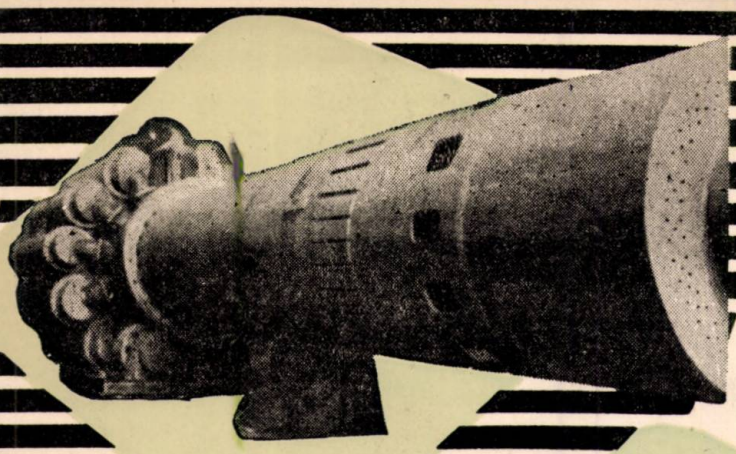
Fizică
Chimie
Matematică

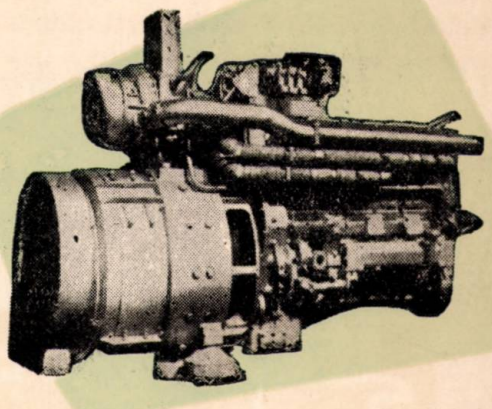
Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice, seria Tehnică

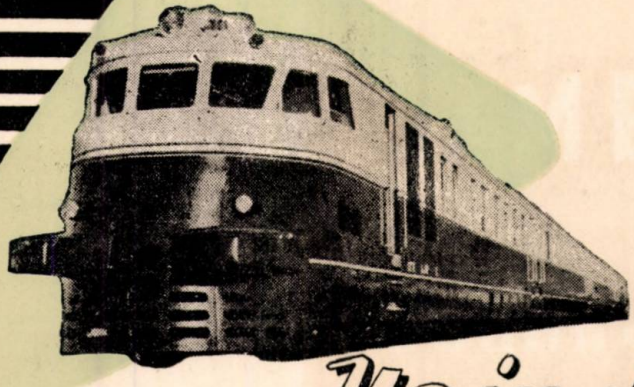
Buletinul de informare științifică

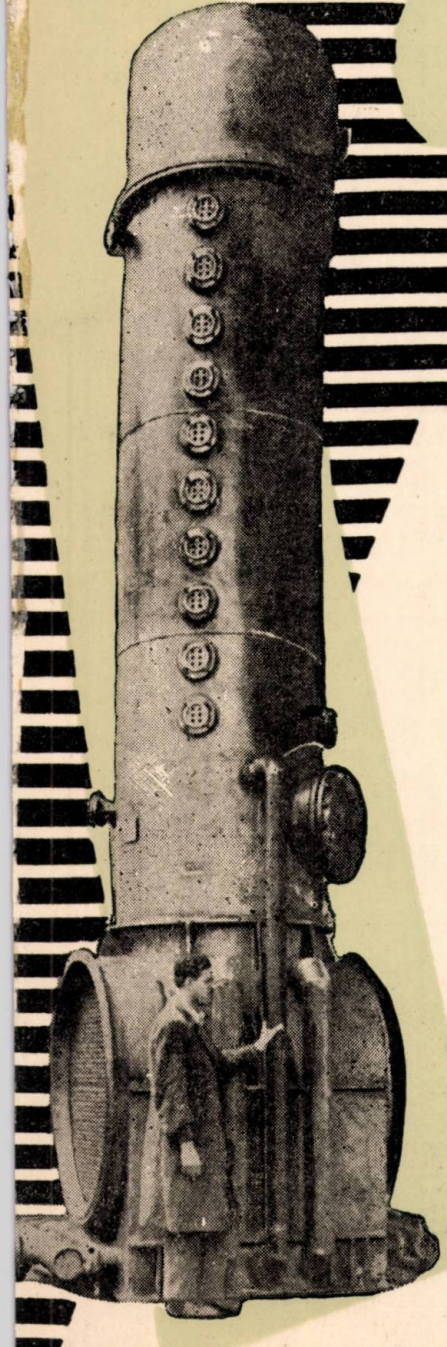
care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de Studii Romîno-Sovietic, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49









Uzinele

23 AUGUST

București

E X E C U T Ă

Agregate și aparataje petru industria chimică,
Agregate și utilaje pentru industria siderurgică,
Motoare Diesel de la 100 la 1 000 CP,
Linii ciment de 800 și 1 200 t/zi,
Material rulant,
Locomotive de manevră pentru cale normală,
Locomotive de mină,
Automotoare de mare viteză și capacitate,
Vagoane cisternă de mare capacitate,
Vagoane speciale pentru siderurgie,
Frîne cu aer comprimat pentru material rulant.

TURNĂTORII ȘI OȚELĂRII

Piese turnate din oțel pînă la 25 t/bucată,
Piese turnate din oțel manganos,
Piese turnate din fontă,
Piese forjate liber,
Piese matrițate,
Oțeluri aliate de construcții,
Oțeluri de scule aliate și rapide

„ BUCUREȘTI ”

FABRICA DE MASE PLASTICE

STR. ZIDURI MOȘI 23 BUCUREȘTI, R. 23 AUGUST • TEL. 12.70.09, 12.17.35

produce

AMBALAJE pentru industria de medicamente (flacoane, butelii, dopuri, cutii pentru fiole etc.).

DIVERSE AMBALAJE (cutii pentru acuarele, cutii pentru creioane, cutii pentru pelicanol, penare școlare, bușoane pentru sticle de tuș etc.).

ARTICOLE B.L.C.
Produse industriale

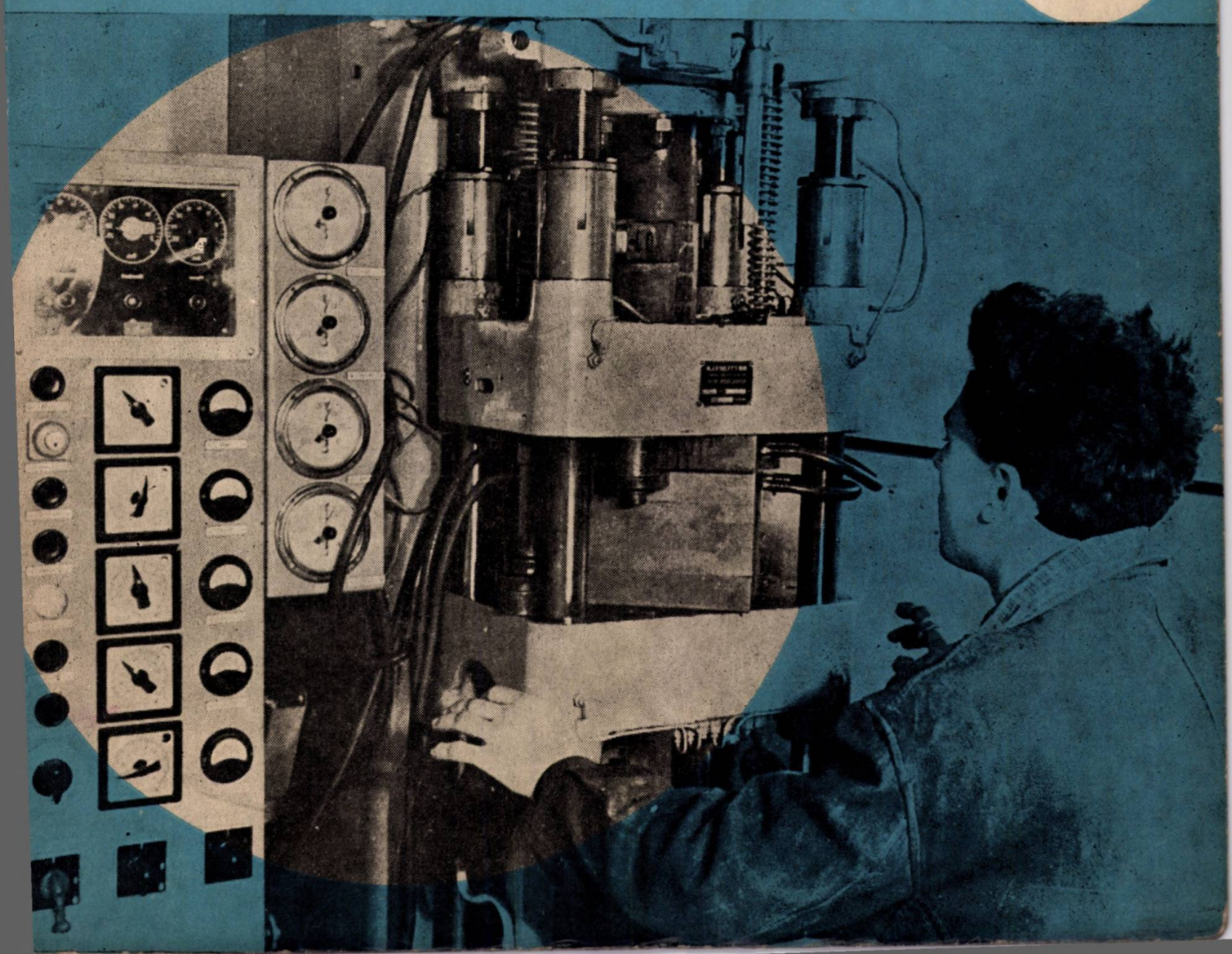
PRODUSE CU ADAPTABILITATE MULTIPLĂ, REZISTENTE ȘI UȘOARE

E 1446 R Ref

REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVNAYA

București, septembrie 1961, vol. 12, p. 505—566, nr. 9



MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

București

FABRICA DE MASE PLASTICE

BUCUREȘTI, STR. ZIDURI MOȘI 23,
RAIONUL 23 AUGUST
TELEFON 12.70.09 — 12.17.35

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații tehnico-sanitare, cu presiune de regim 10 kgf/cm² și 6 kgf/cm², în dimensiunile 12—90 mm diametru exterior.

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații de scurgere (canalizări), cu presiune de regim 2,5 kgf/cm², în dimensiunile 32—110 mm diametru exterior, cu lungimi utile de 250—2000 mm.

ȚEVI C.P.V. înlocuitoare ale tuburilor electrice ușor protejate (I.P.).

E 1446

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 9, septembrie 1961

CUPRINS

Pag.

* * *, Secţia de azotat de amoniu de la Combinatul chimic Făgăraş . . . 505

A. Moscovici, E. Balaeş, C. Teodorescu şi M. Fruchter, Obţinerea unui concentrat de germaniu din apele amoniacale de la cocserii 508

I. Samoil, E. Ionescu şi I. Alexandroaia, Fabricarea superfosfatului pe bază de fosforite din R. D. Vietnam 512

I. Grigoriu, Reducerea combustibilului la fabricarea bicarbonatului de sodiu 520

Cr. Simionescu, D. Feldman şi C. Vasiliu, Copolimeri grefaţi. Celuloze şi derivaţi celulozici grefaţi 525

A. Constantinescu, I. Ionescu-Muscel, D. Cornilescu, B. Cotigaru, I. Kelmer, M. Ionescu-Muscel, P. Rădulescu şi C. Mircea, Conducte şi recipiente din clorură de polivinil în instalaţiile de apă potabilă 538

R. Tudose, Coloană pentru extracţia lichid-lichid 544

* * *, Procedeu şi instalaţie pentru iniţierea oxidării hidrocarburilor . . 548

D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze. VII. Detectorii 549

LABORATOR

E. Poper, L. Proinov şi R. Crăciuneanu, Comportarea ionului de argint faţă de doi reactivi din clasa mercaptanilor 557

SCURTE COMUNICĂRI

R. Simionovici, G. Mihalca şi M. Sterescu, Contribuţii la dozarea dietilamidei acidului vanilic (Vandid) 559

M. Sterescu, Dozarea *L*-α-amino-β-[4-(4-hidroxi-3-iodo-fenoxi)-3,5-diiodofenil] propionatului de sodiu (Tibon, Tiroton) din comprimate . . . 559

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

B. Zalmanovici, Autoclave de înaltă presiune cu dispozitiv de agitare cu motor electric ecranat 560

INFORMAŢII ECONOMICE 561

DOCUMENTARE 563

RECENZII 565

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drimuş, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la fabrica de mase plastice „Bucureşti".

MŰSZAKI EGYETEM 1883

Produse ale chimiei organice și anorganice
Materii prime și specialități farmaceutice
Preparate dentare
Produse ale surselor termale
Plante medicinale
Reactivi
Materiale plastice
Coloranți organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Antidăunători
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Tananți
Vopsele și pigmenți ceramici
Vopsele luminiscente

CHEMAPOL

PRAGA - CEHOSLOVACIA

СОДЕРЖАНИЕ

* * *, Цех азотнокислого аммония Фагарашского химического комбината 505

А. Москович, Е. Балаеш, К. Теодореску, М. Фрухтер, Получение концентрата германия из аммиачных вод коксохимического производства 508

И. Самоил, Е. Ионеску, И. Александройя, Производство простого суперфосфата из фосфоритов ДР Вьетнам 512

И. Григориу, Снижение расхода топлива при производстве бикарбоната натрия 520

К. Симионеску, Д. Фельдман, К. Василиу, Привитые сополимеры. Целлюлоза и привитые производные целлюлозы 525

А. Константинеску, И. Ионеску-Мусчел, Д. Корнилеску, Б. Котигару, И. Келмер, М. Ионеску, Д. Рэдулеску, К. Мирча, О возможности использования трубопроводов из полихлорзинила для сетей питьевой воды 538

Р. Тудосе, Экстракционная колонна жидкость-жидкость 544

* * * Способ и установка для ознакомления с процессом окисления углеводородов 548

Д. Сандулееку, Экспериментальная хроматография газов. VII. Детекторы 549

ЛАБОРАТОРИЯ

Е. Поппер, Л. Проинов, Р. Крэчуняну, Поведение иона серебра по отношению к двум реагентам из класса меркантанов 557

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Симионеску, К. Михалка, М. Стереску, Об определении диэтиламида ванилиновой кислоты /Вандид/. 559

М. Стереску, Определение L—α—амино—β~[4—(—гидрокси—3—иодо—фенокси)—3,5 дииодо-Фенил] пропионата натрия /Тибон, Тиротон/ в таблетках 559

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Б. Залманович, Автоклавы высокого давления с мешалкой с экранированным мотором . . . 560

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 561

ДОКУМЕНТАЦИЯ 563

РЕЦЕНЗИИ 565

А. Москович, Е. Балаеш, К. Теодореску, М. Фрухтер: **Получение концентрата германия из аммиачных вод коксохимического производства.**

Химизм осаждения германия танином из аммиачных растворов состоит из двух отдельных процессов:

а/ Частичное соосаждение ионов железа и германия в щелочной среде.

б/ Реакция коллоидного типа танина с германием.

Средний процентный состав осадка германия, полученного из аммиачнхх вод с приблизительным содержанием германия ~ 1 г/м³ де: C — 16,7; Pb — 0,021; Cu—0,01; Zn—0,95; Si 02—0,39; Al_2O_3—2,02; Fe—15,3; Ge—0,02.

Rev. Chim, 12.9, p. 508
Д К 546,289:669,783:661,513

К. Симионеску, Д. Фельдман, К. Василиу: **Привитые сополимеры, Целлюлоза и привитые производные целлюлозы.**

Представлены некоторые заключения о получении привитых сополимеров посредством переноса цепи и создания реактивных групп, или же активных центров в первичной цепи; о кинетике прививки и свойствах полученных продуктов. Авторы представляют ряд результатов по получению привитых сополимеров на основе карбоксиметилцеллюлозы и полиакрилонитрилей; предлагаются одновременно механизмы возможных реакций во время прививки.

Rev. Chim. 12,9, p. 525
Д К 678.546;678.745

Р. Тудосе: **Экстракционная колонна жидкость-жидкость.**

В статье описаны конструктивные данные и принципы действия механического контактора для экстракции жидкость-жидкость, представляюший собою последовательные зоны распределения и разделения. Распределительные зоны являются ротационными тарелками с отверстиями и лопатками с уклоном в сторону вращения.

Производились опыты с тройной смесью вода-уксусная кислота-бензол и были получены значения общей эффективности в 32 %.

Rev. Chim. 12,9, p. 544
Д К 66 061.51

Е. Поппер, Л. Проинов, Р. Крэчуняну: **Поведение иона серебра по отношению к двум реагентам из класса меркантанов.**

Авторы приводят исследования по взаимодействию иона серебра с двумя реагентами из класса меркантанов, а именно с моно-алил и моно-фенил амидом гидразин—*N*—*N'*—бистиокарбоновой кислоты, с которыми серебро в щелочных растворах дает белые или черные осадки; в уксуснокислой среде образуются черные соединения, а в ее отсутствии образуются белые соединения. Белые соединения использовались для создания новых методов определения иона серебра, которые имеют недостаток большой продолжительности определения.

Rec. Chim. 12,9, p. 557
Д К 5:6 57:547.497

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
* * *, Die Ammoniumnitratsektion im chemischen Kombinat Făgăraș	505
A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fruchter, Die Gewinnung eines Germaniumkonzentrats aus dem Ammoniakwasser in den Kokereien	508
I. Samoil, E. Ionescu und I. Alexandroaia, Die Herstellung des Superphosphates auf Grund der Phosphoriten aus der D.R. Vietnam	512
I. Grigoriu, Die Brennstoffeinsparung beim Herstellen des Natriumbikarbonats	520
Cr. Simionescu, D. Feldman und C. Vasiliu, Prfopf-Kopolymere. Zellstoff und Propf-Zellstoffderivate	525
A. Constantinescu, I. Ionescu-Muscel, D. Cornilescu, B. Cotigaru, I. Kelmer, M. Ionescu-Muscel, P. Rădulescu, und C. Mircea, Leitungen und Behälter aus PVC in den Trinkwasseranlagen	538
R. Tudose, Extraktionskolonne für die Extraktion flüssig-flüssig	544
* * *, Verfahren und Anlagen für die Oxydation der Kohlenhydrate	548
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie. VII. Die Nachweisstoffe	549
LABORATORIUM	
E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu, Das Verhalten des Silberions gegenüber zwei Reagenzien der Merkaptanklasse	557
KURZBERICHTE	
R. Simionovici, G. Mihalca, M. Sterescu, Beiträge zur Bestimmung des Diäthylamids der Vanillinsäure (Vandid)	559
Dijodo-Phenyl] Natriumpropionates (Tobon, Tiroton) in Tabletten	
M. Sterescu, Die Bestimmung des *L*-α-Amino-β-[4-(4-Hydroxy-3-Jod-Phenoxy)-3,5-	559
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEURS	
B. Zalmanovici, Hochdruckautoklave mit Rührvorrichtung und abgeschirmtem Elektromotor	560
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN	561
DOKUMENTIERUNG	563
BUCHBESPRECHUNGEN	565

A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fruchter: **Die Gewinnung eines Germaniumkonzentrats aus dem Ammoniakwasser in den Kokereien.**

Der chemische Ablauf der Fällung des Germaniums aus den Ammoniaklösungen mit Tannin besteht aus zwei verschiedenen Prozessen:

a) Die teilweise gleichzeitige Fällung der Eisen- und Germaniumionen in alkalischem Medium.

b) Die Kolloidreaktion des Tannins mit dem Germanium.

Die durchschnittliche prozentuelle Zusammensetzung eines Germaniumniederschlages aus Ammoniakwasser mit $\sim$ 1 g/m^3 Ge ist: C — 16,7; Pb — 0,021; Cu — 0,01; Zn — 0,95; SiO_2 — 0,39; Al_2O_3 — 2,02; Fe — 15,3; Ge — 0,02.

Rev. Chim. 12, 9, p. 508
D. K. 546.289 : 669.783 : 661.513

Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu: **Prfopf-Kopolymere. Zellstoff und Prfopf-Zellstoffderivate.**

Es werden einige Betrachtungen über die Herstellung von Pfropfkopolymeren durch Kettenübertragung und Bildung von reaktiven Gruppen oder aktiven Zentren in der Hauptkette und über den Ablauf der Pfropfung und der Eigenschaften der gewonnenen Produkte dargelegt. Die Verfasser beschreiben eine Reihe von Ergebnissen über die Herstellung durch Pfropfung der Kopolymere auf Grund von Carboximethylzellulose und Polyacrylonitrylen; gleichzeitig werden die im Laufe dieser Pfropfung möglichen Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.

Rev. Chim. 12, 9, p. 525
D. K. 678.546 : 678.745

R. Tudose: **Extraktionskolonne für die Extraktion flüssig-flüssig.**

Im Artikel werden die konstruktiven Angaben und das Arbeitsprinzip eines mechanischen Kontaktors zur Extraktion flüssig-flüssig beschrieben, der aus abwechselnden Verteilungs — und Trennungszonen besteht. Die Verteilungszonen sind aus runden mit Löchern und in Drehrichtung geneigten Schaufeln versehenen Scheiben gebildet.

Die Versuche wurden mit dem ternären Gemisch Wasser — Essigsäure — Benzol vorgenommen und eine Gesamtwirksamkeit von 32% erzielt.

Rev. Chim. 12, 9, p. 544
D. K. 66,061.51

E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu: **Das Verhalten des Silberions gegenüber zwei Reagenzien der Merkaptan — Klasse.**

Die Verfasser behandeln das Verhalten des Silberions gegenüber zwei Reagenzien der Merkaptan — Klasse und zwar Mono-Allyl — und Mono-Phenyl-Amid der Hydrazin — *N*—*N*′ — Bisthyocarboxylsäure, mit der das Silber in basicher Lösung weisse oder schwarze Niederschläge bildet. In Azetat-Lösung bilden sich schwarze Verbindungen und in Abwesenheit des Azetates weisse Verbindungen.

Die weissen Verbindungen wurden zur Entwicklung von neuen Verfahren zur Bestimmung des Silberions verwendet, die aber den Nachteil einer zu grossen Arbeitsdauer haben.

Rev. Chim. 12, 9, p. 557
D. K. 546.57 : 547.497

CONTENTS

	Pag.
* * *, The ammonium nitrate section at the Chemical Aggregate Works in Făgăraș	505
A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fruchter, Obtention of a germanium concentrate from the ammoniacal waters in coke works.	508
I. Samoil, E. Ionescu, I. Alexandroaia, The obtention of superphosphate from phosphorites from the Democratic Republic of Vietnam.	512
I. Grigoriu, Reduction of fuel on manufacturing the sodium bicarbonate.	520
Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu, Grafted copolymers. Celluloses and grafted cellulosic derivatives	525
A. Constantinescu, I. Ionescu-Muscel, D. Cornilescu, B. Cotigaru, I. Kelmer, M. Ionescu-Muscel, P. Rădulescu, C. Mircea, Conduits and recipients made of PCV in drinking water networks.	538
R. Tudose, Column for liquid-liquid extraction	544
* * *, Technique and installation requisite for the initiation of hydrocarbon oxidation.	548
D. Săndulescu, Experimental gas chromatography. VII. Detectors	549
LABORATORY	
E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu, The behaviour of the silver ion towards two reagents of the mercaptane class	557
BRIEF REPORTS	
R. Simionovici, G. Mihálca, M. Sterescu, Contributions to the determination of the diethylamide of vanillic acid (Vandid)	559
M. Sterescu, The dosing of *L*-α-amino-β-[4-(4-hydroxi-3-iodo-fenoxi)-3,5-diiodo-phenyl] sodium propionate (Tibon, Tiroton) in tablets	559
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
B. Zalmanovici, High pressure autoclaves designed with a stirring device with screened motor	560
ECONOMIC NEWS	561
DOCUMENTATION	563
BOOK REVIEWS	563

A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fructer: **Obtention of a germanium concentrate from the ammoniacal waters in coke works.**

The precipitation with tannin of germanium in ammoniacal solutions consists of two distinct processes :

a) The partial coprecipitation of iron and germanium ions in alkaline medium.

b) The colloidal-type reaction of tennin with germanium.

The average per cent composition of a germanium precipitate obtained from ammoniacal waters with $\sim$ 1 g/m^3 Ge is : C — 16,7 ; Pb — 0,021 ; Cu — 0,01, Zn — 0,95 ; SiO_2 — 0,39 ; Al_2O_3 — 2,02 ; Fe — 15,3 ; Ge — 0,02.

Rev. Chim. 12, 9, p. 508
D. C. 546.289 : 669.783 : 661.513

Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu: **Grafted copolymers. Celluloses and grafted cellulosic copolymers.**

Some considerations are made on the obtention of copolymers grafted by chain transfer and creation of reactive groups or active centres in the primary chain, and on grafting kynetics and properties of resulting products. The authors present a series of results concerning the obtention of copolymers based on carboxymethylcellulose and polyacrylonitryls by means of grafting. They also suggest the reaction mechanisms likable to occur during this grafting.

Rev. Chim. 12, 9, p. 525
D. C. 678.546 : 678.745

R. Tudose: **Column for liquid-liquid extraction.**

This paper presents the constructive data and operation principle of a mechanical contractor for liquid-liquid extraction, consisting of alternative distribution and separation areas. The distribution area consists of rotative scales designed with orifices and blades inclined in the direction of the rotary motion.

Tests were carried out with the ternary mixture water — acetic acid — benzene and values of the aggregate effectiveness as high as 32% were obtained.

Rev. Chim. 12, 9, p. 544
D. C. 66,061.51

E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu: **The behaviour of the silver ion towards two reagents of the mercaptane class.**

The behaviour is shown of the silver ion towards two reagents of the mercaptane class, namely the mono-allyl — and mono-phenyl-amide of the hydrasine-*N*-*N*′-bisthiocarboamate acid with which silver forms white or black precipitates in alkaline solutions ; black combinations are formed in an acetate medium whereas the white combinations occur where the acetate is absent.

The white combinations have been turned to good account by working out some new methods of silver ion dosing which present however the disadvantage of not being rapid.

Rev. Chim. 12, 9, p. 557
D. C. 546.57 : 547.497

SOMMAIRE

	Pag.
* * *, La Section d'azotate d'ammonium du complèxe chimique de Făgăraș. . .	505
A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fruchter, L'obtention d'un concentré de germanium à partir des eaux ammoniacales des cocséries .	503
I. Samoil, E. Ionescu, I. Alexandroaia, Fabrication du superphosphate simple à partir des phosphorites de la R.D. Vietnam	512
I. Grigoriu, La diminution de la consommation de combustible pour la fabrication du bicarbonate de soude	520
Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu, Copolymères greffés. Celluloses et dérivés cellulosiques greffés	525
A. Constantinescu, I. Ionescu-Muscel, D. Cornilescu, B. Cotigaru, I. Kelmer, M. Ionescu-Muscel, P. Rădulescu, C. Mircea, Conduites et récipients en chlorure de polyvinyle dans les réseaux d'eau potable.	538
R. Tudose, Colonne pour l'extraction liquide-liquide	544
* * *, Procédé et installation requises par l'initiation de l'oxydation des hydrocarbures.	548
D. Săndulescu, Chromatographie expérimentelle des gaz. VII. Détécteurs . .	549
LABORATOIRE	
E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu, Le comportement de l'ion d'argent en présence de deux réactifs de la classe des mercaptanes	557
BREVES COMMUNICATIONS	
R. Simionovici, G. Mihalca, M. Sterescu, Contributions au dosage de la diethylamide de l'acide vanillique (Vandid)	559
M. Sterescu, Le dosage du *L*-α-amino-β-[4-(4-hidroxy-3-iodophenoxy)-3,5-diiodophényl] propionate de sodium (Tibon, Tiroton) contenu dans les comprimés .	559
GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
B. Zalmanovici, Autoclave de haute pression pourvue d'un dispositif d'agitation à moteur écrané	560
INFORMATIONS ECONOMIQUES	561
DOCUMENTATION	563
RECENSIONS	565

A. Moscovici, E. Balaeș, C. Teodorescu, M. Fruchter: **L'obtention d'un concentré de germanium à partir des eaux ammoniacales des cocséries.**

Le chimisme de la précipitation du gemanium contenu dans les solutions ammoniacales à l aide du tanin consiste en deux procès distincts :

a) La coprécipitation partielle des ions de fer et de germanium dans un milieu alcalin.

b) La réaction de type colloïdal du tanin avec le germanium.

La composition moyenne procentuelle d'un précipité de germanium obtenu à partir des eaux ammoniacales contenant environ 1 g/m³ Ge est la suivante : C — 16,7 ; Pb — 0,021 ; Cu — 0,01 ; Zn — 0,95 ; SiO_2 — 0,39 ; Al_2O_3 — 2,02 ; Fe — 15,3 ; Ge — 0,02.

Rev. Chim. 12, 9, p. 503
C. D. 546.289 : 669.783 : 661.513

Cr. Simionescu, D. Feldman, C. Vasiliu: **Copolymères greffés. Celluloses et dérivés cellulosiques greffés.**

On déduit certaines considérations concernant l'obtention des copolymères greffés par transfer de chaine et création des grouppes réactifs ou des centres actifs dans la chaine primaire, ainsi que la cinétique de la greffe et les propriétés des produits obtenus. Les auteurs présentent une série de résultats concernant l'obtention par greffage des copolymères à base de carboximéthylcellulose et de nitryle polyacrylique ; on propose en même temps les mécanismes de réaction possibles au cours de ce greffage.

Rev. Chim. 12, 9, p. 525
C. D. 678.546 : 678.745

R. Tudose: **Colonne pour l'extraction liquide-liquide.**

Dans cet article on présente les données constructives et le principe opératoire d'un contacteur mécanique pour l'extraction liquide-liquide, formé par des zones alternatives de distribution et de séparation. Les zones de distribution sont formées par des paliers rotatifs pourvus d'orifices et de palettes inclinées dans le sens de rotation.

Pour les expériences on a utilisé le mélange ternaire eau-acide acétique-benzène et on a obtenu des valeurs de l efficacité globale de 32%.

Rev. Chim. 12, 9, p. 544
C. D. 546.57 : 547.497

E. Popper, L. Proinov, R. Crăciuneanu: **Le comportement de l'ion d'argent en présence de deux réactifs de la classe des mercaptanes.**

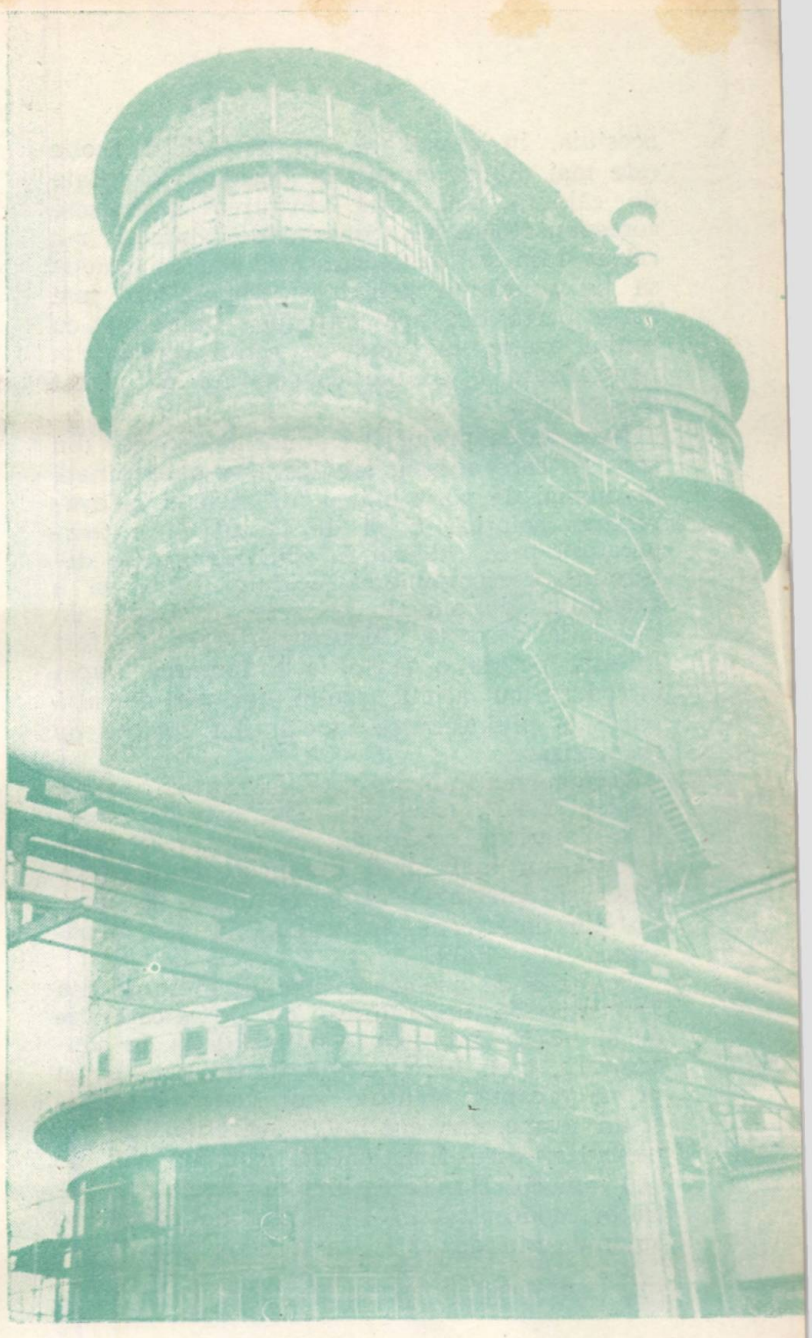
Les auteurs étudient le comportement de l'ion d'argent en présence de deux réactifs de la classe des mercaptanes et notamment la mono-allyl et la mono-phenyl-amide de l'acide hydrasine-*N*-*N'*-bisthiocarboxylique, avec lequel l'argent forme — dans les solutions alcalines — des précipités blancs ou noirs ; en milieu d'acétate les combinaisons formées sont noires ; en son absence elles sont blanches.

Les combinaisons blanches ont été valorifiées en instituant de nouvelles méthodes de dosage de l'ion d'argent qui présentent pourtant le désavantage d'une longue durée.

Rev. Chim. 12, 9, p. 557
C. D. 66,061.51

noi instalaţii

SECŢIA DE azotat de amoniu de la COMBINATUL CHIMIC FĂGARAŞ



Directivele Congresului al II-lea al Partidului Muncitoresc Romîn cu privire la cel de-al doilea plan cincinal de dezvoltare a economiei naţionale pe anii 1956—1960 prevedeau extinderea folosirii îngrăşămintelor chimice în vederea asigurării unei fertilităţi crescînde a solului. In cadrul acţiunilor multiple şi complexe întreprinse pentru sporirea producţiei agricole cu ajutorul îngrăşămintelor chimice, în luna septembrie 1958, institutul Iprochim a început proiectarea unei instalaţii moderne de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, care a fost amplasată în cadrul Combinatului chimic Făgăraş. În cadrul acestui combinat, profilat pe industria azotului, amoniacul este fabricat din gazul metan de înaltă puritate din bazinul Transilvaniei, iar acidul azotic prin oxidarea amoniacului. După opt luni de la începerea proiectării, în luna aprilie 1959 a început construcţia şi montajul instalaţiei la Făgăraş, iar după alte 12 luni instalaţia a intrat în producţie cu întreaga capacitate. Toate instalaţiile şi utilajele necesare au fost proiectate şi executate în ţară cu concursul întreprinderilor specializate în construcţia de utilaje chimice.

Din punct de vedere tehnologic, procedeul aplicat în instalaţia de la Combinatul chimic Făgăraş reprezintă o tehnologie modernă, în proces continuu, complet automatizat.

Instalaţia de azotat de amoniu descrisă cuprinde următoarele faze de fabricaţie:

1. Fabricarea azotatului de amoniu prin neutralizarea continuă a acidului azotic cu amoniac.
2. Evaporarea şi concentrarea soluţiilor de azotat de amoniu în trei trepte sub un vid de 500 mm col Hg.
3. Cristalizarea şi granularea topiturii de azotat de amoniu.
4. Ambalarea.

Întreaga instalaţie a fost astfel proiectată încît să valorifice la maximum energia calorică degajată din reacţia de neutralizare: NH_3 (g) + NHO_3 (l) → NH_4NO_3 (s) — 34,8 kcal, consumul de energie calorică suplimentară fiind limitat la minimul necesar pentru asigurarea circulaţiei soluţiilor concentrate de azotat de amoniu.

Întrucît la neutralizare se folosesc soluţii apoase de acid azotic, cantitatea de căldură degajată depinde de concentraţia iniţială a

acestuia, în sensul că, cu cît acidul azotic este mai diluat, cu atît se degajă o cantitate de căldură mai mică. Printr-o organizare corespunzătoare a procesului de fabricaţie s-a reuşit însă ca degajarea căldurii de reacţie să fie suficientă pentru a evapora cea mai mare parte din apa introdusă împreună cu acidul azotic, obţinîndu-se astfel direct din neutralizare o soluţie concentrată de azotat de amoniu.

Necesitatea preluării căldurii de reacţie din zona în care aceasta are loc este determinată nu numai de posibilitatea utilizării ei la evaporarea soluţiei, ci şi de faptul că o temperatură prea ridicată în zona de reacţie determină descompunerea acidului azotic şi a azotatului de amoniu care se formează. În instalaţia descrisă, căldura de reacţie a fost folosită pe de o parte la evaporarea apei introduse cu acidul azotic, iar pe de altă parte la preîncălzirea reactanţilor înainte de neutralizare.

Pentru neutralizare s-a folosit un aparat de tip Y.T.N. (sovietic) modificat, cu circulaţie interioară, care dă un randament bun, asigură un înalt grad de încărcare a instalaţiei şi determină ca temperatura de reacţie din interiorul aparatului să nu depăşească 110—120°C.

Soluţiile de azotat de amoniu obţinute din instalaţia de neutralizare cu o concentraţie de 62—67% sînt trimise în instalaţia de concentrare, care funcţionează în trei trepte. În prima treaptă, soluţiile sînt concentrate într-un evaporator continuu, orizontal, de tip pelicular, care funcţionează sub un vid de 500 mm col Hg. La ieşirea din acest concentrator, concentraţia soluţiilor de azotat de amoniu este de 72%. În a doua treaptă de concentrare, care se realizează tot cu ajutorul unor aparate de concentrare tubulare orizontale, concentraţia soluţiilor de azotat de amoniu ajunge pînă la 92%. De aici, soluţiile fierbinţi de azotat de amoniu sînt trimise cu ajutorul unor pompe speciale la un rezervor intermediar care alimentează instalaţia de concentrare finală, de asemenea de tip tubular, orizontală, de unde azotatul de amoniu rezultă cu o concentraţie de 98—98,5%.

Azotatul de amoniu este o sare foarte higroscopică, în special la temperaturi ridicate; lăsat în aer liber el se umezeşte şi se aglomerează, fapt care face ca utilizarea lui să fie dificilă. Aglomerarea azotatului de amoniu se datoreşte şi faptului că el formează cinci stări alotropice:

— în sistemul cubic, la 125,2°C;

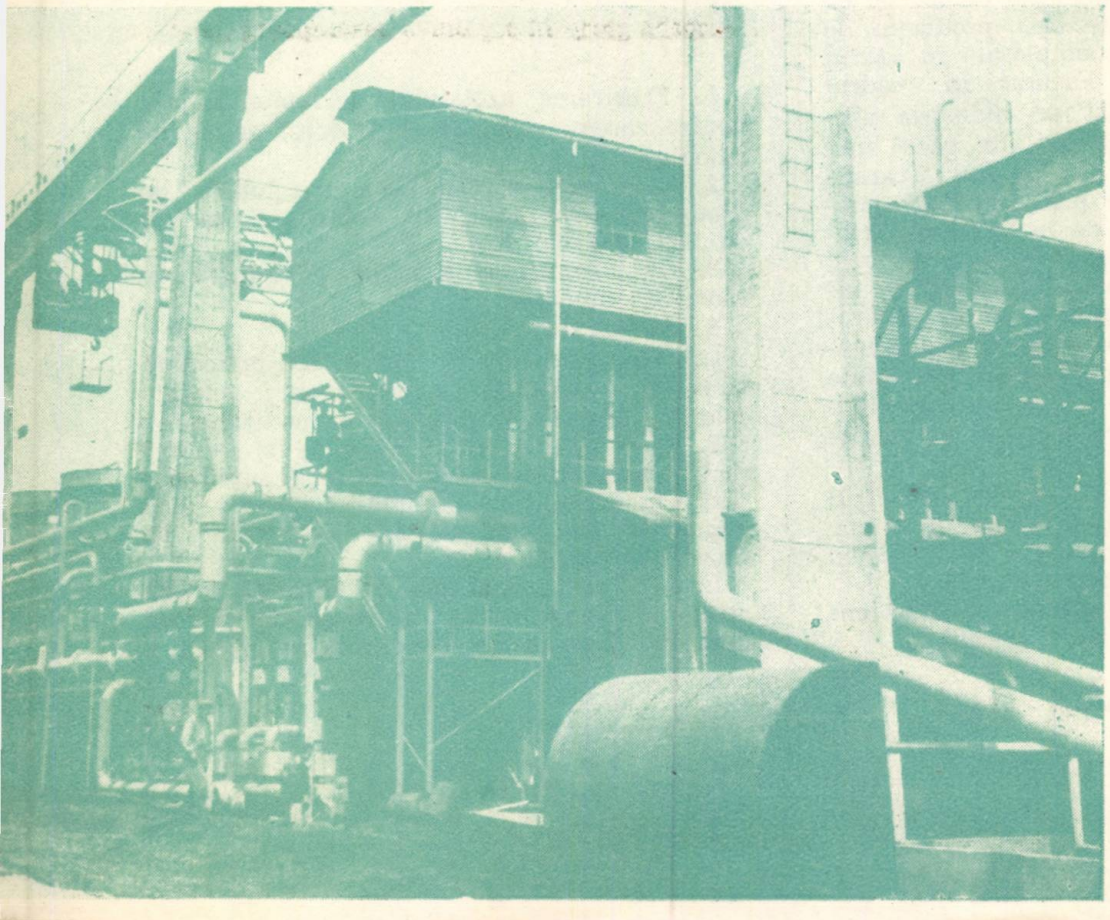
— în sistemul tetragonal între 125,2 şi 84,2°C;

— în sistemul rombic între 84,2 şi 32,3°C;

— sub formă de bipiramide rombice între 32,3 şi 16,6°C;

— în sistemul tetragonal sub 16,6°C, ceea ce permite ca în timpul răcirii sau păstrării să cristalizeze sau să recristalizeze odată cu variaţia temperaturii. Aceasta atrage după sine umezirea sau uscarea produsului. Umezirea favorizează formarea soluţiilor saturate. Uscarea provoacă cristalizarea sării din soluţia saturată care se găseşte la suprafaţa particulelor, fapt care duce la aglomerarea cristalelor.

Cristalele sub formă de bipiramide rombice, stabile sub 32,3°C, prezintă cea mai mică tendinţă de aglomerare; peste această temperatură, odată cu modificarea stării cristaline, tendinţa de aglomerare creşte. O tendinţă de aglomerare foarte accentuată se observă cînd azotatul de amoniu puţin umed este supus unei răciri lente de la o temperatură mai ridicată de 32,3°C, la una mai joasă. De aceea, pentru a evita aglomerarea azotatului de amoniu, răcirea topiturii trebuie să se facă rapid pînă la o temperatură sub 32,3°C, iar în timpul depozitării, azotatul de amoniu trebuie ferit nu numai de acţiunea aerului umed, ci şi de cea a aerului uscat, fapt de care s-a ţinut seama asigurîndu-se o ambalare corespunzătoare.



Micşorarea tendinţei de aglomerare a azotatului de amoniu este realizată prin :

— granulare ;

— adaos de antiaglomeranţi.

Ca antiaglomeranţi se folosesc mici cantităţi de substanţe puţin higroscopice şi fin măcinate, capabile să reţină cantităţi relativ mari de apă, ca făina de fosforite, cenuşa, ghipsul, caolinul etc. Rezultate bune se obţin dacă în timpul fabricării se introduc în soluţie unele săruri anorganice, ca azotaţi de magneziu şi de calciu, sau adaosuri obţinute prin dizolvarea făinii de fosforite sau a concentratului de apatit în acid azotic. Aceste produse reduc capacitatea de aglomerare a azotatului de amoniu, fără să micşoreze higroscopicitatea sa.

În alte instalaţii se folosesc ca antiaglomeranţi stearina, naftalina, produse ureo-formaldehidice, silicat de sodiu, acizi organici.

Mecanismul de acţiune al antiaglomeranţilor nu este încă definitiv stabilit. Sărurile anorganice contribuie la schimbarea formelor cristaline şi formează cristale mai sfărîmicioase.

În instalaţia de azotat de amoniu de la Combinatul chimic Făgăraş se foloseşte ca antiaglomerant un colorant organic de sinteză, experimentat cu rezultate foarte bune. Acest colorant se injectează sub formă de soluţie de 0,03—0,1% în topitura de azotat de amoniu, înainte ca aceasta să fie trimisă la granulatorul centrifugal montat pe turnul de granulare.

Acţiunea colorantului constă în modificarea formei cristaline a azotatului de amoniu ; la temperaturi sub 32°C se formează lamele extrem de subţiri şi fragile care nu mai manifestă tendinţa de aglomerare a azotatului de amoniu netratat.

Pe lîngă introducerea de antiaglomeranţi, un mijloc eficace de reducere a tendinţei de aglomerare a azotatului de amoniu este fabricarea produsului sub formă granulată.

Granulatorul, un turn cilindric, vertical, confecţionat din beton armat şi căptuşit cu cărămizi antiacide — prinse cu un chit corespunzător — are la partea superioară un dispozitiv conic de pulverizare, confecţionat din aluminiu, care se roteşte în jurul unui ax vertical. Pe suprafaţa laterală a acestui pulverizator se află cîteva mii de orificii prin care intră topitura de azotat de amoniu, ieşind sub formă de mici picături. În cădere către baza turnului, granulele de azotat de amoniu pierd restul de apă rămas în topitură, cît şi apa introdusă odată cu antiaglomerantul, din cauza contracurentului de aer introdus în turn pe la partea inferioară şi evacuat pe la partea superioară prin cîte două ventilatoare axiale, montate pe fiecare turn de granulare.

Cu toată agresivitatea puternică a topiturii de azotat de amoniu, turnurile de granulare, după un an de funcţionare, nu prezintă urme de coroziune.

De la baza turnurilor de granulare, azotatul de amoniu granulat este transportat în secţia de ambalare, cu ajutorul unor benzi de transport înclinate, pe o estacadă acoperită, pentru a feri produsul finit de intemperii.

Pentru cazul în care azotatul de amoniu granulat rezultă cu o temperatură de peste 32°C, el este trimis la o instalaţie de răcire cu tambur şi apoi expediat la secţia de ambalare.

Ambalarea azotatului de amoniu în saci din patru foi, bituminizaţi şi cusuţi, se face cu ajutorul unor instalaţii în întregime automatizate. Sacii cu azotat de amoniu se trimit cu ajutorul unor benzi transportoare în depozitul de zi, unde, cu ajutorul unor maşini de stivuit, sînt aşezaţi în stive şi apoi încărcaţi în vagoane de cale ferată.

Instalaţia de azotat de amoniu de la Combinatul chimic Făgăraş dispune de aparate moderne de automatizare şi control, care asigură o producţie de calitate constantă, la nivelul exigenţelor agriculturii moderne.

Fiz 4116/63
Leforditva

OBȚINEREA UNUI CONCENTRAT DE GERMANIU DIN APELE AMONIACALE DE LA COCSERII

Ana Moscovici, Elena Balaeș, Caliopi Teodorescu și M. Fruchter

Germaniul ocupă un loc important între elementele folosite în tehnica semiconductoarelor. Sursele pentru extragerea lui sînt foarte diferite. Dintre acestea un loc important ocupă apele amoniacale obținute la distilarea uscată a cărbunelui în vederea fabricării cocsului.

În ceea ce privește principiul de separare a germaniului, metoda cea mai cunoscută din tehnica industrială [1, 2] și din tehnica analitică este cea a precipitării prin coagulare cu tanin, care permite ca produsul precipitat obținut să fie prelucrat relativ comod pînă la germaniu elementar.

Soluțiile de tanin dau cu mulți ioni metalici — între care și Ge — compuși de adsorbție de natură coloidală ; în anumite condiții aceștia pot fi precipitați și separați din soluție. Realizarea în bune condiții tehnice și economice a procesului de precipitare și separare a germaniului din soluții impune următoarele :

— precipitarea cît mai completă ;

— viteza de obținere a precipitatului cît mai mare ;

— separarea precipitatului din soluție cît mai ușor, rapid și complet ;

— precipitatul obținut după separarea de soluție să fie cît mai concentrat în germaniu și lipsit de impurități dăunătoare prelucrării ulterioare ;

— consumul optim de tanin cît mai scăzut.

Datele din literatură sînt destul de limitate și uneori contradictorii [2, 3, 4, 5]. Toți autorii sînt însă de acord că reacția soluției apoase de tanin cu diferiți ioni metalici are un caracter coloidal, precipitarea avînd loc în urma adsorbției de către tanin a acestor ioni.

Apele amoniacale provenite din distilarea unor sorturi de cărbuni, în vederea obținerii cocsului de furnal, conțin între 5 și 15 kg NH_3/m^3 și 0,2—2 g Ge/m^3. În afară de acestea, mai conțin cantități variabile de substanțe organice, gudroane, fenoli etc. ; *p*H-ul soluției este 7—8. Din literatură [1] se cunoaște că precipitarea cu tanin a germaniului din soluții alcaline se face în prezența ionilor ferici. Germaniul poate fi precipitat și în absența fierului, dar în acest caz soluțiile trebuie acidulate pînă la *p*H 2—3.

I. Lucrări experimentale preliminare

Precipitarea cu tanin a germaniului a fost realizată prin amestecarea într-un pahar de sticlă, cu capacitatea 2 l, a 1—1,5 l apă amoniacală, cu o soluție 5% tanin și 17% $FeCl_3$ (în cantitățile prescrise) ; se agită timp de 10 min cu un agitator cu palete de sticlă și apoi se lasă să decanteze. După 24 ore s-au sifonat 3/4 din volumul total, care au fost analizate pentru determinarea conținutului de germaniu rămas neprecipitat.

Analiza de germaniu a soluțiilor a fost executată prin metoda fotocolorimetrică, ca indicator fiind utilizată fenilfluorona [6]. Din cauza concentrației foarte mici a germaniului în soluții, această metodă prezintă însă erori destul de mari, care pot ajunge pînă la 20—25%. În interpretarea rezultatelor experimentale trebuie de aceea avute în vedere eventualele diferențe care pot proveni din această limită ridicată a erorilor.

Din încercările preliminare de precipitare a germaniului (tabela 1) rezultă eficacitatea încălzirii soluției la 80°C, simultan cu reducerea *p*H-ului soluției la valoarea 2—2,25. În aceste condiții, la un adaos de 50 g tanin/g Ge, se obține un randament de precipitare de 90%, soluția finală ajungînd la o concentrație sub 0,1 g Ge/m^3.

Tabela 1

ÎNCERCĂRI PRELIMINARE DE PRECIPITARE A GERMANIULUI

Reactivi utilizați		*p*H-ul soluției	Temperatura de precipitare, °C	Concentrația inițială, g Ge/m^3	Concentrația în soluția decantată, g Ge/m^3	Randamentul de precipitare, %
Tanin g/g Ge inițial	Fe^{3+} g/g Ge inițial					
50	—	2,5	80	0,68	0,03	95
50	—	2,5	80	0,68	0,06	91
50	—	2	80	0,68	0,07	90
150	100	8	20	0,68	0,3	56
100	200	8	20	0,17	0,075	56
100	200	8	20	2,6	1,1	58
100	200	8	20	0,68	0,31	55

Realizarea randamentului ridicat menționat depinde de factori a căror utilizare în condiții industriale prezintă anumite inconveniente de ordin economic. Astfel, din cauza concentrației foarte reduse în germaniu a apelor amoniacale — și deci a volumului lor foarte mare — încălzirea la 80°C și acidularea la *p*H 2—2,5 devin neeconomice, mai ales că aceste operații conduc la dificultăți în recuperarea totală a amoniacului.

II. Variația factorilor de precipitare

Ținînd seamă de cele expuse, a prezentat interes aprofundarea studiului precipitării cu tanin în prezența ionilor Fe^{3+}, la *p*H inițial ~8,

în scopul obţinerii unor rezultate similare, acţionînd asupra celorlalţi factori care influenţează pozitiv asupra randamentului de precipitare. Utilizînd aceeaşi metodologie experimentală, s-a făcut o serie de încercări ale căror rezultate sînt redate în tabelele şi diagramele următoare.

Figura 1 reprezintă variaţia randamentului de precipitare în funcţie de adaosul de tanin şi ioni Fe^{3+}. Soluţiile utilizate au avut concentraţia iniţială de 14 kg NH_3/m^3 şi 2,6 g Ge/m^3 la *p*H 8.

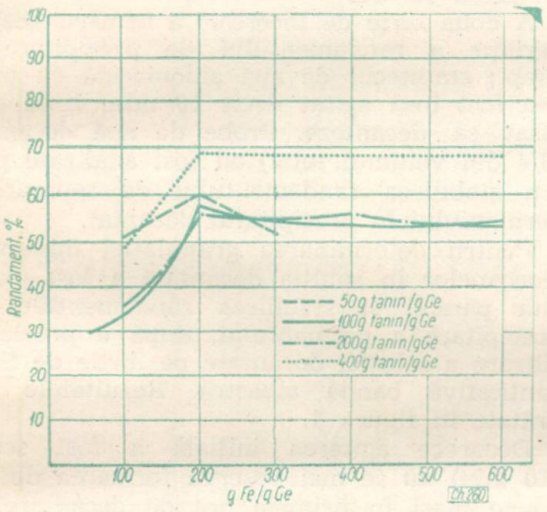


Fig. 1.

Se observă că randamentul de precipitare creşte cu mărirea cantităţii de tanin adăugate. Creşterea randamentului fiind mică faţă de creşterea consumului de tanin, rezultă că utilizarea taninului în cazul cînd se urmăreşte creşterea randamentului pe această cale nu este convenabilă. Pentru aprecierea mai exactă a modului cum variază consumul de tanin, raportat la cantitatea de germaniu precipitat, tabela 2 şi figura 2 înfăţişează rezultatele obţinute prin variaţia adaosului de tanin la aceeaşi soluţie iniţială.

Tabela 2

Condiţii : Ge iniţial = 2,6 g/m³
Raport tanin : fier = 1 : 2 ; temperatura = 20°C

Cantitatea de tanin, g/g Ge iniţial	Tanin, g/m³ soluţie	Ge depus, g/m³ soluţie	Randament de precipitare, %	Tanin consumat, g / Ge depus, g
50	130	1,2	46	$\frac{130}{1,2} = 110$
100	260	1,5	57	$\frac{260}{1,5} = 180$
200	520	1,45	56	$\frac{520}{1,45} = 300$
400	1 040	1,7	66	$\frac{1\,040}{1,7} = 800$

Se observă că eficacitatea taninului scade simţitor (respectiv consumul creşte). Din această cauză nu se poate recurge la creşterea cantităţii de tanin pentru a asigura precipitarea cît mai completă a germaniului.

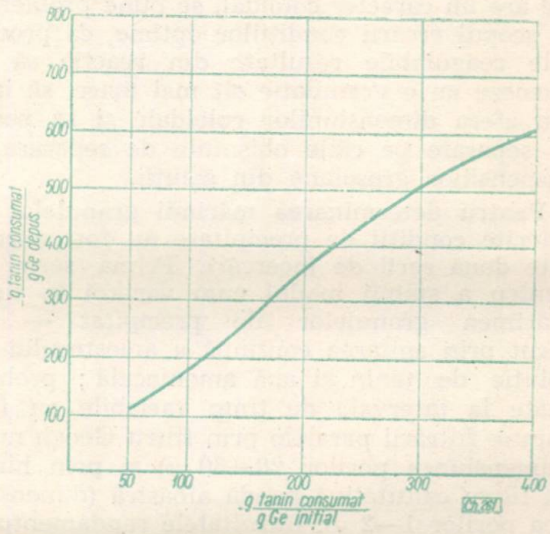


Fig. 2. Variaţia raportului tanin consumat : germaniu depus, funcţie de raportul tanin consumat : germaniu iniţial.

În tabela 3 se poate urmări variaţia concentraţiei finale în germaniu a soluţiei limpezi (decantate), în funcţie de concentraţia iniţială a soluţiei. Precipitarea s-a făcut la 20°C, cu 100 g tanin şi 200 g Fe^{3+} la g Ge, în soluţie cu *p*H 8.

Tabela 3

Concentraţia în Ge a soluţiei iniţiale, g/m³	Concentraţia în Ge a soluţiei limpezi finale, g/m³	Ge precipitat, g/m³ soluţie iniţială	Randament de precipitare, %
0,17	0,075	0,095	56
0,68	0,31	0,37	54
0,68	0,31	0,37	54
2,60	1,07	1,52	59
2,60	1,20	1,40	54

Din cele expuse reiese concluzia că în limitele concentraţiei iniţiale (0,17—2,6 g Ge/m^3) eficacitatea taninului (respectiv randamentul de precipitare) este aproximativ constantă (soluţiile finale putînd ajunge la o concentraţie $<0,1$ g Ge/m^3). Încercări făcute pe volume mari de soluţie (1 000 l) au confirmat concluziile experimentale de laborator cu privire la valorile randamentelor în condiţiile de precipitare menţionate. Precipitatele obţinute conţineau ~200—300 g/t Ge. După calcinare, acest conţinut a sporit la 600—700 g/t.

III. Încercări de îmbunătăţire a condiţiilor de precipitare

Randamentul de precipitare a germaniului nu depăşeşte 60% la un adaos de 100—200 g

tanin/g Ge. De aceea au fost căutate alte posibilităţi de creştere a randamentului de precipitare, în condiţiile unui consum de tanin cît mai redus.

Întrucît reacţia dintre soluţia de tanin şi Ge are un caracter coloidal, se pune problema, în scopul creării condiţiilor optime, ca produsele coagulabile rezultate din reacţie să se formeze cu o granulaţie cît mai mare, să iasă din sfera dimensiunilor coloidale şi să poată fi separate pe căile obişnuite de separare a suspensiilor grosolane din soluţii.

Pentru determinarea mărimii granulelor în diferite condiţii de precipitare au fost executate două serii de încercări. Prima serie — pentru a stabili modul cum variază în timp mărimea granulelor de precipitat — s-a făcut prin agitarea continuă a amestecului de soluţie de tanin şi apă amoniacală ; probele luate la intervale de timp variabile au fost supuse filtrării paralele prin filtru Gooch nr. 3 (dimensiunea porilor 20—30 μ) şi prin hîrtie de filtru cantitativă bandă albastră (dimensiunea porilor 1—2 μ). Rezultatele randamentului de extracţie din soluţie (deci gradul de reţinere pe filtru a precipitatului cu conţinut de germaniu) sînt reprezentate în figura 3.

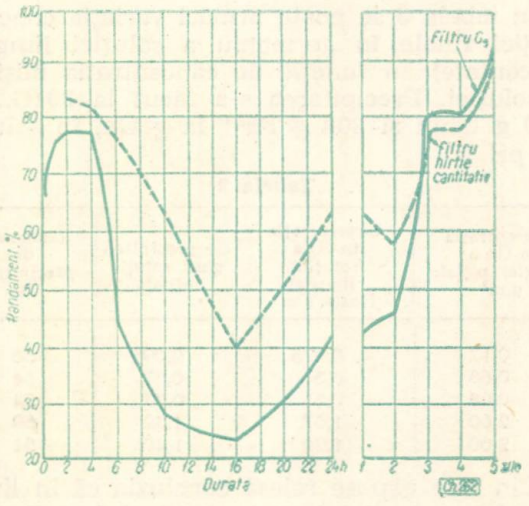


Fig. 3. Variaţia în timp a randamentului de extracţie a germaniului, la precipitarea în condiţii de agitare.

Se constată că, în general, randamentul de filtrare prin hîrtie de filtru cantitativă bandă albastră este mai mare decît cel prin filtru Gooch nr. 3, ceea ce înseamnă că granulaţia precipitatului cu conţinut de germaniu se întinde pe un spectru larg, pornind de la 2 μ. Pînă la patru ore de agitare valorile de randament sînt în ambele cazuri de filtrare ridicate ; apoi după o agitare de 15—16 ore are loc o scădere a acestuia pînă la valori minime şi, în fine, după cinci zile de agitare (120 ore), randamentul creşte, ajungînd la valorile maxime de 90% prin ambele filtrări. O ultimă constatare este că numărul granulelor medii (între 2—20 μ) creşte în perioadele de randament minim.

De aici reiese concluzia că în cazul agitării amestecului de soluţie de tanin cu apă amoniacală are loc la început formarea unor flocoane mari, care se fărîmiţează pe măsura agitării, pentru ca după un timp să crească din nou ; după 120 ore se ajunge ca totalitatea germaniului să fie inclusă în granule cu mărimea de peste 20—30 μ. Creşterea rapidă a granulelor se observă la o durată de agitare de peste 48 ore.

A doua serie de încercări a urmărit aceeaşi variaţie a randamentului de precipitare în timp ; amestecul de apă amoniacală cu tanin n-a fost însă agitat decît 10 min, fiind apoi lăsat să decanteze. Probe de apă decantată (3/4 din volumul total) au fost analizate pentru stabilirea randamentului de separare a germaniului în precipitatul decantat.

Pentru determinarea granulaţiei minime a flocoanelor în soluţia decantată a fost urmărită paralel şi stabilirea randamentului de precipitare a germaniului, după o prealabilă filtrare a soluţiei decantate pe hîrtie de filtru cantitativă bandă albastră. Rezultatele sînt arătate în figura 4.

Deoarece agitarea iniţială a fost scurtă (10 min) nu se mai observă formarea de flocoane mari în primele ore de decantare. În primele 72 ore, granulele sînt atît de mici încît ele nu decantează decît în parte, ceea ce se constată din faptul că diferenţa de randament de separare între soluţia decantată şi cea filtrată este destul de mare. După 72 ore granulele au o mărime suficientă pentru a decanta cu un randament de ~65%. Compa-

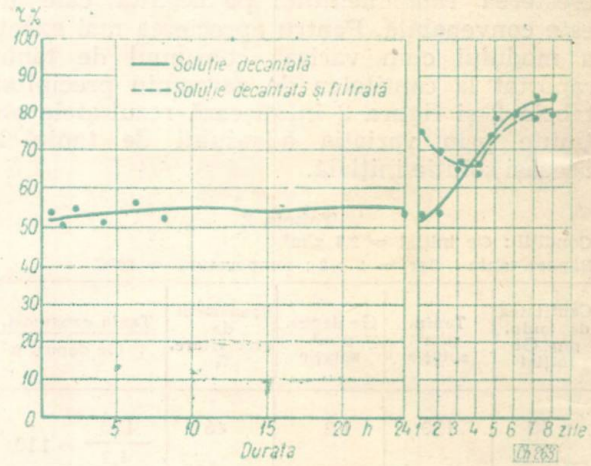


Fig. 4. Variaţia în timp a randamentului de precipitare prin decantare.

rînd cu rezultatul obţinut în cazul agitării continue a soluţiei se constată că după 72 ore de agitare continuă randamentul este de ~ 80%. Coagularea şi separarea particulelor

decurge deci în cazul agitării ceva mai repede decît prin simplă decantare.

Dat fiind efectul favorabil al agitării intense a amestecului de apă amoniacală cu tanin au fost efectuate cîteva încercări orientative de precipitare prin amestecarea soluţiilor respective şi separarea produsului prin centrifugare pe o centrifugă de laborator cu diametrul de 30 cm, cu eprubete de 50 cm^3. La centrifugare timp de 15 min cu turaţia de 1 700 rot/min s-a obţinut o separare a 80% din germaniu (prin analiza soluţiei limpezi din eprubetă) şi a 98% din germaniu (prin analiza soluţiei după filtrarea întregului conţinut al eprubetei pe hîrtie de filtru cantitativă bandă albastră).

Centrifugarea are ca efect extinderea acţiunii de separare la particule de granulaţie fină, la care efectul gravitaţiei este nul. În cazul centrifugei utilizate în încercările de laborator, forţa centrifugală a fost de 1 200 ori mai mare decît a gravitaţiei (calculată pe baza turaţiei şi dimensiunilor centrifugei) ; aceasta echivalează cu lărgirea acţiunii de separare prin gravitaţie la particule cu un diametru de 10—11 ori mai mic.

Centrifugarea are un efect de intensificare a procesului de separare, realizîndu-se în 15 min ceea ce prin agitare mecanică s-a realizat în 5 zile, iar prin simplă decantare în peste 7 zile.

Concluzii

Din ansamblul rezultatelor obţinute se poate conchide că chimismul precipitării cu tanin a germaniului din soluţii amoniacale constă din două procese distincte :

a) coprecipitarea parţială a ionilor de fier şi germaniu în mediu alcalin şi separarea lor sub formă de flocoane mari, imediat după începerea reacţiei ;

b) reacţia de tip coloidal a taninului cu germaniul care duce la formarea de compuşi insolubili, a căror granulaţie creşte cu timpul în aşa fel încît separarea lor prin filtrare sau decantare poate fi realizată numai după un timp îndelungat ; timpul poate fi micşorat dacă se utilizează mijloace de intensificare a procesului — cum ar fi agitarea intensă sau centrifugarea.

Concluziile care se desprind din punct de vedere al aplicării tehnice a procesului de separare a germaniului din ape amoniacale sînt următoarele :

1. Este suficientă adăugarea a 100 g tanin şi a 200 g fier/g germaniu din apele amoniacale.

2. Amestecarea soluţiilor trebuie realizată cît mai intim, utilizînd dispozitive perfecţionate.

3. Separarea precipitatului trebuie făcută prin filtrare pe un filtru foarte fin.

4. Separarea a ~70—80% din germaniu se poate obţine prin agitare mecanică timp de 1—2 ore, urmată de o filtrare pe filtru cu pori de 20—30 μ.

5. În scopul utilizării ca agent precipitant în locul taninului pur a unor produse tehnice cu conţinut de tanin (extracte tanante) au fost executate încercări care au demonstrat posibilitatea folosirii acestora în aceleaşi condiţii de precipitare.

6. Compoziţia medie a unor precipitate de germaniu obţinute din apele amoniacale cu conţinut de ~1 g Ge/m^3 este (în procente) :

C	Pb	Cu	Zn	SiO_2	Al_2O_3	Fe	Ge
16,7	0,021	0,01	0,95	0,39	2,02	15,3	0,02

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Coal. Res. Inst. (Japan) 1956, 7, p. 10 ; recenzat din Ref. Jurn. U.R.S.S. 1958, 2600.
2. Ponomareva E. I., Tîb P. P., ş.a., Extragerea metalelor rare din prafuri volatile plumboase. Trudî instituta metallurghii i obogascenia Acad. Nauk. Kaz. S.S.R. vol. I., 1959, p. 76—87.
3. * * *, Separarea toriului de elementele pămînturilor rare cu tanin, Jurn. Anal. Him., tom. *XIV*, vol. II, 1959, p. 202—206.
4. Meerson G. A., Zelikman A. N., Metalurgia metalelor rare, Moscova, 1955, p. 191.
5. Schweller S., Powel A., The analysis of mineral and ores of the rare elements, London, 1955, p. 8.
6. * * *, Metodă de analiză chimică a materiilor prime minerale, Moscova, Gozgheoltehizdat, 1958, vol. IV, p. 21—28.

FABRICAREA SUPERFOSFATULUI

PE BAZĂ DE FOSFORITE DIN R. D. VIETNAM

Dr. I. Samoil, ing. E. Ionescu şi ing. I. Alexandroaia

În ţara noastră, producţia de superfosfat a fost pînă în anul 1948 neînsemnată. Cantităţile reduse fabricate utilizau ca materie primă făina de oase, produsă de o fabrică de prelucrare a oaselor. După 1948, producţia de superfosfat a crescut continuu, aşa cum arată cifrele următoare, exprimate în superfosfat cu 18% P_2O_5 asimilabil :

Producţia în anul :

1948	1 000 t
1950	3 600 t
1955	40 000 t
1960	290 000 t.

Acest ritm de creştere se va menţine şi în anii viitori, aşa încît în 1962—1963 producţia de superfosfat va depăşi 500 000 t/an.

Deoarece Republica Populară Romînă nu dispune pînă în prezent de zăcăminte cu conţinut de fosfor exploatabile, industria superfosfatului se bazează pe materia primă importată.

Pînă în anul 1959 au fost utilizate în special apatite din Kola şi, în cantităţi mai mici, fosforite din Africa de Nord şi Orientul apropiat. Ţinînd seama de creşterea mare a producţiei de superfosfat din ultimii ani şi de dezvoltarea industriei de îngrăşăminte, pentru acoperirea necesarului de materie primă fosfatică Republica Populară Romînă s-a orientat spre folosirea fosforitelor din Republica Democrată Vietnam. R.P.R. este prima ţară care foloseşte pe scară industrială fosforitele din R. D. Vietnam la fabricarea superfosfatului.

În continuare, sînt prezentate datele obţinute în decurs de aproximativ un an, la o fabrică de superfosfat care foloseşte exclusiv fosforite din R. D. Vietnam.

Caracteristicile fosforitelor folosite

Minereul folosit este o rocă sedimentară cu un conţinut mediu de 81,6% fluoroapatit $Ca_5F(PO_4)_3$, corespunzător la 34,5% P_2O_5. Materialul este neomogen, fiind un amestec de bulgări de dimensiuni pînă la 400 mm cu material fin, care trece prin sita cu ochiuri de 0,15 mm. Proporţia diferitelor granulaţii este variată, după cum indică următoarea analiză granulometrică aproximativă procentuală :

— refuz pe sita cu ochiuri de 6,0 mm 32—35 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 3,5 mm 4— 6 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 1,5 mm 6— 8 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,15 mm 10—12 ;
— trece prin sita cu ochiuri de 0,15 mm 48—39.

Analiza chimică a granulelor dă, de asemenea, rezultate diferite, bulgării fiind mai bogaţi în apatit ; conţinutul de fluoroapatit în bulgări este de 85—87%, iar în materialul mărunt de 75—77%.

Umiditatea în bulgări este de 3—6%, pe cînd în materialul mărunt ajunge pînă la 17%. Analiza medie depinde de raportul dintre bulgări şi materialul mărunt. În continuare este redat rezultatul procentual al analizei medii a minereului prelucrat :

— umiditate	11 —14 ;
— P_2O_5 raportat la substanţa uscată	34 —35 ;
— CaO	41 —44 ;
— F	2,9— 3,2 ;
— SiO_2	8—12 ;
— CO_2	0,7— 1,2 ;
— R_2O_3 (Al, Fe)	3— 4 ;
— Fe_2O_3	1,5— 2 ;
— MgO	0,3— 0,5 ;
— Mn	0,3— 0,5 ;
— pierderi la calcinare	0,6— 2 ;
— $Ca_5F(PO_4)_3$	81—82 .

Analiza spectrografică a arătat prezenţa elementelor K, Na, Sr, Ti.

Pregătirea materiei prime fosfatice

În condiţiile de livrare menţionate este necesară pregătirea materiei prime. Aceasta con-

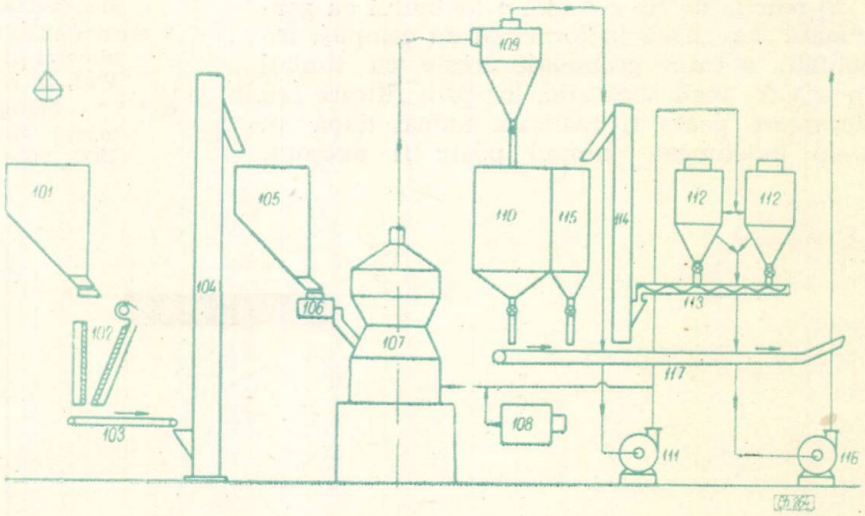


Fig. 1. Schema instalaţiei de măcinare.

stă în concasarea, uscarea şi măcinarea materialului la finețea necesară.

În acest scop se folosește instalația de măcinare reprezentată în figura 1. Bulgării mari trec întîi prin concasorul cu fălci *102*, care îi sfărîmă pînă la granulația de 20—30 mm. Cu această granulație maximă materialul este introdus — prin intermediul alimentatorului *106* — în moara Lösche *107*. Curentul de aer cald provenit de la cuptorul *108* antrenează particulele fin măcinate care sînt separate apoi în ciclonul *109* şi în filtrul cu saci *112*. Din buncărele *110* şi *115* fosforitul măcinat şi uscat este trimis, prin intermediul benzii *117*, la secția de fabricație.

Fosforitele din R. D. Vietnam au duritate redusă şi se sfărîmă uşor ; prin măcinare în instalația descrisă se obține făină de fosforit cu umiditatea sub 1%, cu următoarea analiză granulometrică procentuală :

— refuz pe sita cu ochiuri de 0,20 mm 1,8 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,15 mm 1,7 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,12 mm 2,3 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,09 mm 7,4 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,075 mm 1,0 ;
— refuz pe sita cu ochiuri de 0,06 mm 4,0 ;
— trece prin sita cu ochiuri de 0,06 mm 81,8.

Fabricarea superfosfatului simplu

Instalația de fabricație propriu-zisă constă într-un malaxor vertical cu mai multe trepte de agitare şi într-un reactor rotativ continuu. În figura 2 este înfățişată schema instalației. Cu ajutorul benzii transportoare *117*, făina de fosforit este adusă de la instalația de măcinare în buncărul dozatorului de fosforit *201*. Dozatorul inițial era alcătuit dintr-o bandă dozatoare, care a fost ulterior înlocuită cu un cîntar basculant cu conteiner etalonat. Materialul cîntărit este introdus în malaxor de către melcul transportor *202*.

Acidul sulfuric pregătit la concentrația şi temperatura dorită, în vasele de diluare *203*, se introduce în malaxor prin intermediul dozatorului cu cupe, cu turație variabilă *204*. Debitul dozatorului de acid este comandat automat de debitul dozatorului de fosforit prin intermediul unui cuplaj electric.

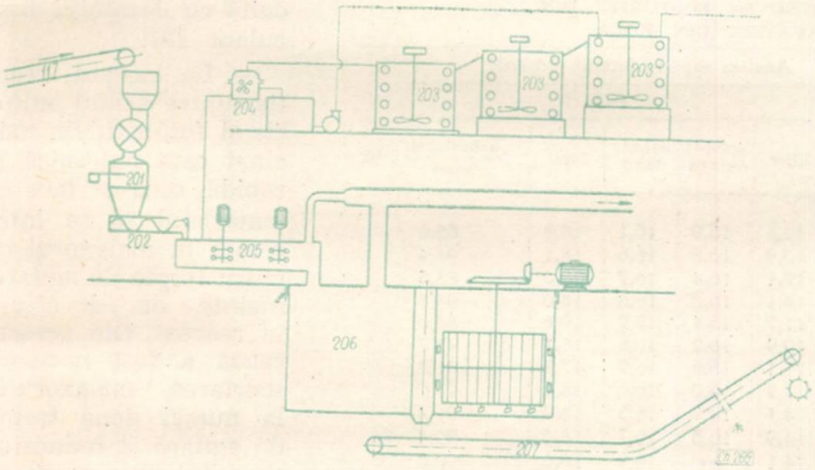


Fig. 2. Schema instalației de fabricare a superfosfatului simplu.

Făina de fosforit şi acidul sulfuric sînt intens amestecate în malaxorul *205*. Un registru mobil permite reglarea timpului de staționare a pulpei în malaxor.

La ieşirea din malaxor pulpa obținută cade în reactorul *206*, în care se termină reacția dintre acidul sulfuric şi apatit şi începe reacția dintre acidul fosforic şi apatit, cu formarea fosfatului monocalcic ; această reacție continuă pînă cînd materialul capătă consistența potrivită pentru manipularea şi depozitarea lui. Volumul util al reactorului este de 43,5 m^3.

Prin rotirea reactorului, superfosfatul întărit trece în fața cuțitelor caruselului ; acestea taie materialul şi îl descarcă pe banda *207*, cu ajutorul căreia este transportat în depozitul de superfosfat.

Pentru stabilirea procesului tehnologic de fabricare a superfosfatului simplu din fosforite din R. D. Vietnam au fost necesare mai multe etape, care pot fi grupate în :

— faza experimentală,
— faza de aplicare industrială.

A. *Faza experimentală*

Prin încercări de laborator a fost urmărită stabilirea influenței unor parametri : norma de acid sulfuric, temperatura şi concentrația acidului sulfuric, temperatura pulpei, timpul de coacere etc.

Norma teoretică de acid sulfuric a fost calculată pe baza următoarelor reacții :

$$2\,Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3\,H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 7\,CaSO_4 + 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF$$

$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CaSO_4 + 2\,FePO_4 + 3\,H_2O$$

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CaSO_4 + 2AlPO_4 + 3\,H_2O$$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CaSO_4 + CO_2 + 2H_2O.$$

Din aceste relații se poate calcula că :

— pentru o parte P_2O_5 sînt necesare 1,61 părți H_2SO_4
— pentru o parte Fe_2O_3 sînt necesare 0,61 părți H_2SO_4
— pentru o parte Al_2O_3 sînt necesare 0,97 părți H_2SO_4
— pentru o parte $CaCO_3$ sînt necesare 2,23 părți H_2SO_4

În cazul fosforitului a cărui analiză medie a fost redată, necesarul teoretic de acid sulfuric este :

pentru 34,5 părți P_2O_5	(34,5×1,61)	55,54 părți H_2SO_4
pentru 2,0 părți Fe_2O_3	(2,0×0,61)	1,22 părți H_2SO_4
pentru 2,0 părți Al_2O_3	(2,0×0,97)	1,94 părți H_2SO_4
pentru 1,2 părți CO_2	(1,2×2,23)	2,68 părți H_2SO_4
	Total :	61,38 părți H_2SO_4

Au fost încercate norme diferite, de la 60 pînă la 65 kg acid sulfuric, calculat în H_2SO_4 100% pentru 10 kg fosforit. S-a constatat că norma cea mai potrivită este de 62—63 kg. Folosind o normă mai mică se obține un produs cu un conținut de P_2O_5 asimilabil scăzut, iar folosind norme mai mari se obține un produs cu aciditate liberă prea ridicată.

Concentrația acidului sulfuric poate fi cuprinsă între 64—68%. O concentrație mai mică face ca umiditatea în produsul finit să fie prea ridicată, iar o concentrație mai mare face ca produsul finit să fie onctuos.

Temperatura acidului sulfuric poate fi variată în limite mari, de la 60 la 100°C — fără o influență apreciabilă asupra produsului obținut. Pulpa a fost menținută timp de 1—1,5 ore la 105—110°C. S-a constatat că reacția decurge repede și că se obține un produs cu proprietăți fizice bune. În tabela 1 sînt redate cîteva din rezultatele încercărilor de laborator.

Paralel cu încercările de laborator au fost efectuate probe cu amestecuri de apatite din Kola și fosforite din R. D. Vietnam, în diferite proporții, și în instalația industrială.

Parametrii de funcționare au fost păstrați cei uzuali pentru apatitele din Kola :

— norma de acid pentru 100 kg apatit, kg	68— 70
— concentrația acidului, %	68
— temperatura acidului, °C	60— 70
— temperatura pulpei, °C	105—115
— timp de retenție în malaxor, min	3— 4
— timp de retenție în reactor, min	105.

În tabela 2 sînt redate rezultatele obținute cu amestecuri de diferite proporții din lunile aprilie—mai 1960.

S-a constatat că adaosul de fosforite la apatite pînă la raportul 1 : 1 nu influențează desfășurarea procesului tehnologic ; se pot menține parametrii folosiți în cazul apatitelor din Kola și se obține un produs de calitate corespunzătoare. Dacă însă proporția de fosforit este mai mare, apar dificultăți care se accentuează pe măsură ce proporția de fosforit crește. Aceste dificultăți au fost puse în evidență în special în lunile iunie și iulie 1960, cînd s-a început fabricația din fosforite vietnameze, fără adaos de apatite. În tabela 3 sînt redate cîteva dintre rezultatele obținute în această perioadă.

Dificultățile mai importante au fost :

— Fosforitul fin măcinat și uscat are fluiditate ridicată, curge de pe banda de transport și de pe banda dozatoare. Acest lucru a făcut necesar ca fosforitul să fie umezit la deversare din buncărul *110* pe banda transportoare *117*, iar banda dozatoare să fie înlocuită cu dozatorul basculant *201*.

— La început, reacția dintre acidul sulfuric și fosforitul fin măcinat este puternică și rapidă, ceea ce face ca materialul să se întărească în malaxorul cu patru trepte de agitare, înainte de deversare în reactor. Din această cauză a fost necesară scurtarea malaxorului la numai două trepte de agitare și reducerea timpului de retenție în malaxor la 90 s.

Tabela 1

DATE DE LABORATOR

Nr. crt.	Norma de acid, kg	Concentrația acidului, %	Temperatura acidului, °C	Analiza superfosfatului după 7 zile					
				H_2O, %	P_2O_5, %				
					liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	60,7	60	70	8,4	8,8	15,6	16,6	20,5	81,0
2	61,1	68	60	6,3	7,5	16,7	18,0	20,3	88,6
3	65	64	70	10,9	10,3	16,3	17,3	19,5	88,7
4	65	64	80	11,0	9,5	16,2	17,6	19,6	89,7
5	65	68	80	10,1	9,8	16,0	17,2	19,0	90,5

Tabela 2

SUPERFOSFAT DIN AMESTEC DE FOSFORITE DIN R.D. VIETNAM ȘI APATITE DIN KOLA

Nr. crt.	Fosforite, t	Apatite, t	Fosforite, %	Norma de acid, kg	Analiza superfosfatului proaspăt					
					H_2O, %	P_2O_5, %				
						liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	60	200	23	67	14,2	12,8	15,9	16,1	18,8	85,6
2	60	180	25	71	13,8	13,9	16,5	16,6	18,1	91,4
3	60	170	26	—	13,4	12,1	16,4	16,7	20,0	83,5
4	50	100	30	71	15.1	14,1	16,3	16,8	18,0	93,3
5	70	160	30	—	12,5	11,7	15,4	15,7	19,6	80,0
6	158	162	49	69	14,7	10,9	16,2	16,6	18,1	91,7
7	155	137	53	70	14,8	11,1	15,6	16,2	17,7	91,2
8	160	142	53	69	14,0	11,2	16,0	16,6	18,1	91,7
9	164	142	54	69	15,0	14,1	14,9	15,5	16,9	91,4
10	120	100	54	70	14,0	14,9	16,5	16,7	18,0	92,7
11	170	130	57	68	—	14,1	—	16,2	18,0	90,0
12	105	55	66	69	15,4	14,1	15,3	15,3	18,0	85,0
13	140	70	67	71	15,6	14,5	16,2	16,4	18,2	90,0

— La sfîrşit, reacţia devine foarte lentă ; chiar dacă perioada de maturizare este de 20 de zile, excesul de aciditate liberă rămîne în mare măsură nereacţionat. Acest lucru a făcut ca, în cazul folosirii unei norme mari de acid sulfuric, produsul obţinut să fie moale după menţinerea în depozit şi să aibă procentul de umiditate şi P_2O_5 liber peste prevederile standardului (umiditate maximă 12%, aciditate liberă maximum 5,5%). În schimb, prin reducerea normei de acid sulfuric, gradul de descompunere a fosforitului scade proporţinal şi se menţine la un nivel scăzut şi după perioada de maturizare.

Tabela 3

SUPERFOSFAT DIN FOSFORITE VIETNAMEZE

Nr. crt.	Fosforit, t	H_2SO_4, t	Norma de acid kg	Analiza superfosfatului proaspăt					
				H_2O,	P_2O_5, %				
					liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	156	108	69,2	12,8	10,6	15.4	15,8	17,4	90,2
2	146	99	67,8	12,1	10,1	16,6	16,6	18,7	88,7
3	240	160	66,6	13,5	10,1	15,9	16,0	18,8	85,1
4	300	200	66,6	10,6	9,6	15,7	16,6	19,9	83,4
5	170	112	66,0	—	10,0	—	15,0	17,5	85,7
6	325	211	65,0	11,1	9,6	15,6	16,2	19,3	83,9
7	133	85	63,9	12,1	8,6	15,4	15,9	19,2	82,8
8	270	170	63,0	12,4	9,3	14,9	15,4	19,5	79,0
9	288	180	62,5	9,4	10,0	15,7	16,2	20,0	81,0
10	250	155	62,0	9,7	9,8	15,8	16,3	20,3	80,2
11	322	200	62,0	—	9,4	—	16,6	20,3	81,7
12	340	207	61,0	10,3	10,0	16,1	16,3	19,6	83,1
13	325	199	61,0	—	8,7	—	16,6	20,7	80,1
14	270	160	60,0	10,0	9 8	15,7	16,2	19,8	81,8
15	285	170	60.0	10,5	10,2	15,3	16,2	19.8	81,8
16	300	180	60,0	10,0	9,5	15,3	16,2	20,5	79,0
17	226	136	60,0	11,1	10,0	15,5	16,2	19,9	81,4

Pentru eliminarea acestor deficienţe a fost necesar un studiu sistematic în vederea stabilirii parametrilor optimi pe instalaţia industrială, astfel încît să se obţină din fosforite vietnameze un produs de calitate corespunzătoare, în condiţii economice acceptabile.

La început s-au stabilit condiţiile optime pentru amestecarea şi omogenizarea pulpei în malaxor. Instalaţia era dotată cu un malaxor cu patru trepte de agitare, timpul de trecere a materialului prin malaxor fiind de 3—4 min. În aceste condiţii, folosind ca materie primă fosforitul din R. D. Vietnam, pulpa se întăreşte înainte de a părăsi malaxorul şi acesta se blochează. Pentru evitarea blocării malaxorului, lungimea lui a fost redusă la jumătate. Au rămas în funcţiune numai două trepte de agitare, turaţia primului agitator fiind de 140 rot/min ia a celui de-al doilea agitator de 129 rot/min. S-au făcut următoarele determinări, pentru a se stabili în ce măsură timpul de malaxare redus asigură omogenizarea corespunzătoare a pulpei.

a) Controlul omogenităţii pulpei. La debite constante de materie primă s-a introdus acid sulfuric radioactivat cu ^{32}P ca acid fosforic marcat. La ieşirea din malaxor, radioactivitatea pastei a fost măsurată cu un contor G—M, cu grosimea ferestrei de 25—30 mg/cm² şi cu un integrator. Probele au fost luate la intervale de timp egale. Rezultatele măsurătorilor respective au fost înscrise pe o diagramă, notîndu-se pe ordonată activităţile, în impulsuri/min, iar pe abscisă timpul. În cazul omogenizării perfecte curba trebuie să fie o dreaptă paralelă cu abscisa. Abaterile de la această dreaptă indică gradul de neomogenizare a fazelor.

b) Determinarea timpului de trecere a materialului prin malaxor (timp de retenţie). O dată cu materiile prime în malaxor a fost introdus acid fosforic marcat, într-o singură porţiune. La ieşirea din malaxor au fost luate probe, la intervale de timp regulate, şi li s-a determinat radioactivitatea. S-a trasat apoi curba variaţiei activităţii în funcţie de timp. Curba prezintă un maximum care se consideră timp mediu de trecere.

Rezultatul primelor determinări este reprezentat în diagramele din figurile 3 şi 4. Acestea arată că la timpul mediu de trecere de 30 s pasta nu este omogenă. După unele modificări aduse malaxorului, determinările au fost repetate. Rezultatele sînt redate în diagramele din figurile 5 şi 6.

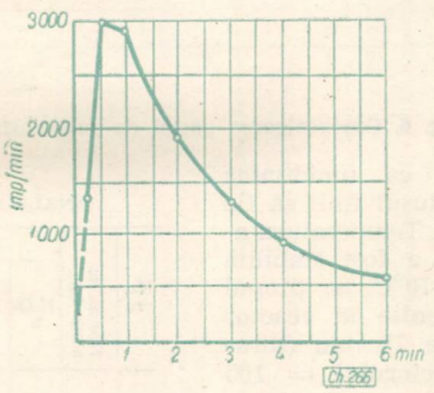


Fig. 3. Timpul de retenţie.

După cum se vede, timpul mediu de trecere prin malaxor a crescut de la 90 s, iar omogenizarea pastei s-a îmbunătăţit.

După aceste determinări au fost efectuate probe cu norme diferite de acid sulfuric. Concentrația acidului a fost fixată la 67—69%,

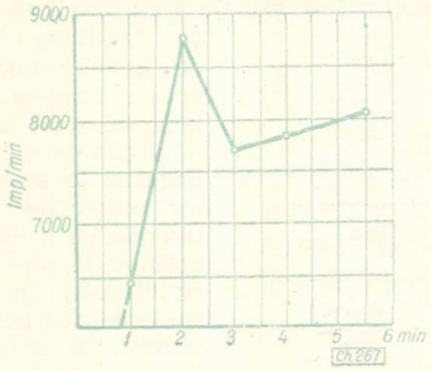


Fig. 4. Omogenizarea pastei de superfosfat.

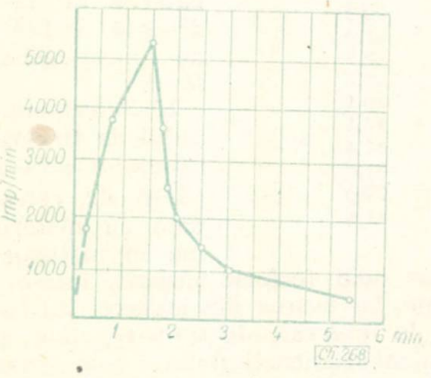


Fig. 5. Timpul de retenție.

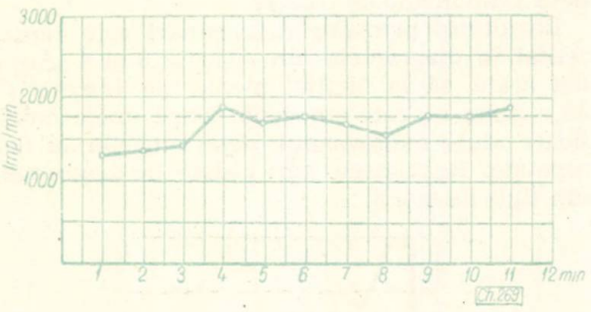


Fig. 6. Omogenizarea pastei de superfosfat.

pentru ca umiditatea în produsul finit să fie scăzută. Temperatura acidului a fost stabilită la 60—70°C, iar timpul de retenție în reactor la circa 75 min (turația reactorului = 105 rot/min).

În afară de analizele periodice privind umiditatea, aciditatea liberă și P_2O_5 solubil în apă, în timpul efectuării probelor s-a urmărit și menținerea raportului propus între materiile prime ; acesta a fost controlat prin aspectul ușor vîscos al pulpei și prin raportul dintre conținutul de acid sulfuric și cel de acid fosforic al pulpei la evacuarea din malaxor. În tabela 4 sînt redate condițiile de preparare a celor șase probe, iar în tabela 5 analizele superfosfatului proaspăt și după 21 zile de maturizare în depozit.

Tabela 4

CONDIȚIILE DE PREPARARE A PROBELOR

Nr. crt.	Concentrația H_2SO_4, %	$\frac{H_2SO_4}{H_3PO_4}$	Aspectul pulpei	Norma de acid, kg
1	69,5	0,5—0,5	vîscos	56
2	68,2	0,5—0,7	vîscos	60
3	68,0	0,5—0,7	fluid-vîscos	60
4	67,0	0,4—0,7	vîscos	62
5	67,0	0,6—0,7	vîscos	62
6	67,5	0,5—0,6	vîscos	65

Evoluția calității produsului în timpul depozitării a fost urmărită pe loturi de 0,5—1 t, efectuîndu-se și analize după 1, 3, 7, 14 și 21 zile de la preparare. În general, superfosfatul din loturile experimentale menționate a avut, atît la început cît și după depozitare, calități fizice superioare, cu excepția lotului *1* care prin depozitare s-a aglomerat în bulgări relativ rezistenți la spargere.

Temperaturile în loturile experimentale, la sfîrșitul perioadei de maturizare, au fost scăzute (~ 30°C).

Față de rezultatele obținute pe loturile experimentale s-au stabilit condiții de fabricație industrială :

— concentrația acidului sulfuric, %	68—69
— temperatura, °C	60—70
— norma de acid sulfuric, kg	62.

În aceste condiții s-a scontat pe obținerea de superfosfat proaspăt cu următoarele calități :

— umiditate, %	circa 11,0
— P_2O_5 liber, %	circa 9,0
— P_2O_5 solubil în apă, %	circa 16,0.

Rețeta a fost aplicată 15 zile, în care timp s-a urmărit evoluția calității superfosfatului

Tabela 5

ANALIZA SUPERFOSFATULUI REZULTAT ÎN LOTURILE EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Norma de acid, kg	Analiza superfosfatului proaspăt						Analiza după 21 zile					
		H_2O, %	P_2O_5, %					H_2O, %	P_2O_5, %				
			liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$		liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	56	8,9	8,0	15,8	17,3	20,1	86,0	7,5	5,0	16,9	18,6	21,6	86,1
2	60	10,8	8,5	15,5	16,8	20,0	84.0	9,8	5'6	17,4	17,9	20,4	87,7
3	60	10,6	8,5	15,8	16,7	20,0	83,5	9,3	5,6	16,8	18,6	21,0	88,5
4	62	11,4	8,7	16,2	16,9	20,0	84,5	10,4	5,9	16,9	18,2	20,1	90,5
5	62	12,3	9,3	16,0	16,2	19,8	81,8	10,8	5,7	17,4	18,2	19,7	92,3
6	65	12,9	9,2	16,8	17,8	20,0	89,0	11,8	6,5	16,6	18,4	19,3	95,3

produs. Rezultatele obţinute la şase loturi studiate sînt redate în tabela 6.

Din datele prezentate rezultă că aprecierile privitoare la regimul de fabricaţie a unui produs corespunzător livrării s-au confirmat în ceea ce priveşte umiditatea şi aciditatea liberă,

— A fost redusă concentraţia acidului sulfuric de la 68—69% la 67—67,5%, pentru obţinerea de produse finite cu ~ 10% umiditate.

Aceasta este necesar pentru reducerea tendinţei de aglomerare a produsului în timpul maturizării în depozit.

Tabela 6

ANALIZA SUPERFOSFATULUI REZULTAT ÎN LOTURILE INDUSTRIALE. NORMA DE ACID 62 ; CONCENTRAŢIA ACIDULUI 68–69%

Nr. crt.	Analiza superfosfatului proaspăt							Analiza după 12 zile						
	H_2O, %	P_2O_5, %				solubil în apă / total · 100	asimilabil / total · 100	H_2O, %	P_2O_5, %				solubil în apă / total · 100	asimilabil / total · 100
		liber	solubil în apă	asimilabil	total				liber	solubil în apă	asimilabil	total		
1	10,6	9,0	15,4	16,2	19,0	81,0	85,2	8,6	5,9	14,9	18,0	20,8	71,5	86,5
2	10,0	9,5	15,3	16,4	19,3	78,8	85,0	8,5	5,9	14,0	17,5	20,3	69,0	86,2
3	10,7	9,6	15,7	16,6	19,9	78,9	83,4	9,4	5,6	14,1	18,1	20,6	68,4	87,8
4	11,0	9,2	16,0	16,3	19,3	82,9	84,4	8,9	5,1	14,1	18,0	20,9	67,4	86,1
5	11,1	10,1	15,5	16,2	19,9	77,9	81,0	8,7	6,2	15,1	17,8	21,5	70,2	82,8
6	11,5	9,6	15,8	16,6	19,4	81,4	85,5	9,1	5,9	14,8	17,9	20,9	70,8	85,6

după o perioadă de 12 zile de depozitare în vrac (în condiţiile planului de producţie, capacitatea depozitului de superfosfat nu permite o depozitare mai îndelungată decît 12—14 zile).

Din aceleaşi date rezultă o scădere apreciabilă a umidităţii produsului prin depozitare timp de 12 zile, fără vînturare, o mică creştere a randamentului de P_2O_5 asimilabil şi o scădere a randamentului de P_2O_5 solubil în apă. S-a observat, de asemenea, o creştere a temperaturii superfosfatului păstrat în grămezi mari în depozit, fără vînturare, de la 55°C la împrăştietor, la 75°C. Această comportare deosebită a superfosfatului la depozitarea fără vînturare în grămezi mari poate fi atribuită trecerii fosfaţilor acizi de fier şi aluminiu solubili în apă, în fosfaţi neutri de fier şi aluminiu insolubili în apă. Această reacţie este posibilă la reducerea concentraţiei acidului fosforic liber şi este intensificată de temperaturile ridicate în timpul depozitării (peste 70°C). De aici reiese necesitatea vînturării în depozit.

Faţă de rezultatele arătate şi neajunsurile semnalate au fost corectaţi unii parametri, şi anume :

— Vînturarea superfosfatului în depozit de două şi de trei ori, la intervale de 4—6 zile, astfel încît temperatura în grămadă să nu crească peste 40—50°C.

Ceilalţi parametri au fost păstraţi neschimbaţi faţă de încercările anterioare.

Au fost executate trei loturi industriale, care au fost urmărite în depozitul de maturizare. Lotul *1* a stat în depozit 15 zile, în care timp s-au făcut două vînturări ; lotul *2* a stat în depozit 16 zile, în care timp s-au făcut două vînturări ; lotul *3* a stat în depozit 19 zile, în care timp s-au făcut trei vînturări. Rezultatele sînt redate în tabela 7.

După cum era de aşteptat, prin depozitare mai îndelungată randamentul în P_2O_5 asimilabil creşte. Ca urmare a vînturărilor repetate, fenomenul de retrogradare a P_2O_5 solubil în apă nu mai are loc.

B. *Faza de aplicare industrială*

În urma încercărilor efectuate pe loturile experimentale şi pe cele industriale s-au stabilit definitiv parametrii de funcţionare a insta-

Tabela 7

ANALIZA SUPERFOSFATULUI REZULTAT ÎN LOTURI INDUSTRIALE. NORMA DE ACID 62 ; CONCENTRAŢIA ACIDULUI 67–67,5%

Nr. crt.	Analiza superfosfatului proaspăt							Analiza după 15–19 zile de maturizare						
	H_2O, %	P_2O_5, %				solubil în apă / total · 100	asimilabil / total · 100	H_2O, %	P_2O_5, %				solubil în apă / total · 100	asimilabil / total · 100
		liber	solubil în apă	asimilabil	total				liber	solubil în apă	asimilabil	total		
1	11,6	9,2	16,4	17,2	20,7	79,2	83,1	9,8	6,0	17,5	18,2	21,1	83,0	86,2
2	12,5	9,4	15,9	16,8	19,9	80,0	84,4	11,5	6,0	17,1	18,1	20,1	85,0	90,0
3	10,2	10,4	14,9	15,9	18,6	80,0	85,4	10,8	5,9	15,5	17,4	18,5	83,7	94,0

laţiei care prelucrează fosforite din R. D. Vietnam. Aceştia sînt :

Conţinut de P_2O_5 în fosforite, %	34—35
Granulaţia fosforitului :	
refuz pe sita cu ochiuri de 0,15 mm, maximum %	10
Norma de acid sulfuric :	
kg acid sulfuric 100% pentru 100 kg fosforit	62
Concentraţia acidului sulfuric, %	67—67,5
Temperatura acidului sulfuric, °C	60—.0
Timp de retenţie în malaxor, s	90
Turaţia agitatorului *1*, rot/min	140
Turaţia agitatorului *2*, rot/min	129
Temperatura pulpei la ieşirea din malaxor, °C	105—115
Turaţia reactorului, rot/min	105
Înălţimea pulpei în reactor, m	1,60—1,70
Depresiunea în reactor, mm C.A.	20
Timp de depozitare pentru maturizare, minimum, zile	15
Număr de vînturări, minimum	2

În ceea ce priveşte timpul de depozitare şi numărul de vînturări, s-a ţinut seamă de sarcina de plan şi de situaţia existentă în uzină, care nu permit depozitarea pe timp de 21 zile, cu trei vînturări, aşa cum ar fi de dorit.

Prin respectarea parametrilor menţionaţi se obţine un superfosfat care proaspăt analizat prezintă aproximativ următoarele caracteristici :

umiditate, %	10—11
P_2O_5 liber, %	9—10
P_2O_5 solubil în apă, %	15—16
P_2O_5 asimilabil, %	16—17
P_2O_5 total, %	19—20.

După maturizare timp de minimum 15 zile, produsul va avea aproximativ următoarele caracteristici :

umiditate, %	9—10
P_2O_5 liber, %	5,5— 6
P_2O_5 solubil în apă, %	16—17
P_2O_5 asimilabil, %	17—18
P_2O_5 total, %	19—20
η în P_2O_5 asimilabil, minimum, %	86.

Eventualul exces de aciditate liberă faţă de prevederile standardului (maximum 5,5%) se neutralizează cu praf de calcar.

În lunile februarie şi martie 1961 au fost fabricate 20 000 t superfosfat simplu, în condiţiile stabilite, cu excepţia timpului de depozitare care a fost în general mai scurt de 15 zile (uneori mai puţin de 10 zile) şi cu excepţia numărului de vînturări prevăzut, care nu a putut fi respectat din cauza supraîncărcării podului rulant. În general a fost efectuată o singură vînturare. Cu toate acestea s-a obţinut un produs corespunzător la expediţie, după neutralizare cu calcar, randamentul în P_2O_5 asimilabil fiind constant peste 86%.

În tabela 8 sînt sintetizate datele privind superfosfatul proaspăt, iar în tabela 9 datele privind superfosfatul expediat în lunile februarie şi martie 1961.

Tabela 8

SUPERFOSFAT FABRICAT ÎN FEBRUARIE–MARTIE 1961

Nr. crt.	Data	P_2O_5 în fosforit, %	Analiza superfosfatului proaspăt					
			H_2O, %	P_2O_5, %				
				liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	6.II	36,9	11,1	10,1	15,9	16,5	19,6	85,2
2	7.II	36,0	10,2	9,8	15,2	16,4	19,1	85,8
3	8.II	35,5	9,6	9,7	15,6	16,2	19,0	85,2
4	9.II	36,1	10,3	8,8	15,5	16,1	19,0	84,7
5	11.II	35,4	10,5	8,9	14,8	16,8	19,5	86,1
6	15.II	35,0	11,8	9,9	15,9	16,6	18,9	85,1
7	16.II	34,8	10,6	9,6	15,6	16,7	18,9	85,6
8	18.II	34,5	9,3	9,6	14,7	15,9	18,8	84,5
9	20.II	—	10,6	10,4	15,4	15,9	18,0	88,3
10	21.II	35,5	9,5	9,7	15,5	17,1	19,3	88,6
11	22.II	33,9	12,0	10,2	14,6	16,2	18,8	86,1
12	23.II	34,9	11,3	9,6	15,3	16,0	19,3	82,9
13	24.II	34,6	9,0	8,5	14,3	16,0	19,3	83,4
14	25.II	34,3	11,6	9,2	14,3	16,6	19,2	86,4
15	28.II	35,?	10,1	10,2	15,3	16,5	18,6	88,7
16	2.III	35,1	10,7	9,4	15,5	16,9	19,0	88,4
17	4.III	34,3	9,3	8,4	14,3	16,4	19,3	85,0
18	6.III	35,2	9,2	9,0	14,7	16,3	19,8	82,3
19	7.III	34,6	8,7	9,0	15,0	16,1	19,6	82,1
20	8.III	34,4	9,8	9,8	15,0	16,2	19,7	82,2
21	9.III	34,0	9,1	10,0	14,8	16,4	19,6	83,6
22	10.III	34,4	8,1	9,2	15,4	16,3	19,8	82,3
23	12.III	34,8	7,4	10,0	14,4	16,5	19,2	86,0
24	13.III	35,3	9,1	9,1	14,4	16,4	19,2	85,4
25	14.III	34,6	9,7	11,2	15,0	16,4	19,1	85,8
26	15.III	36,1	10,6	10,6	15,2	16,7	19,6	85,2

Date economice

Pentru a aprecia în ce măsură prelucrarea fosforitelor din R. D. Vietnam este economică, trebuie comparate consumurile specifice în condiţiile uzinei de îngrăşăminte în care au fost realizate toate experienţele descrise. În cazul fabricării superfosfatului simplu din apatite de Kola cu un conţinut de 39% P_2O_5 în condiţii normale, se obţine un produs cu ~21% P_2O_5 total şi 19,5% P_2O_5 asimilabil, norma de acid fiind de 68 kg acid sulfuric 100% pentru 100 kg apatit.

În acest caz, consumurile specifice calculate/t substanţă activă vor fi :

t apatit cu 39% P_2O_5 / t P_2O_5 asimilabil 2,76
sau : t P_2O_5 din apatit / t P_2O_5 asimilabil 1,08
t acid sulfuric 100% / t P_2O_5 asimilabil 1,88.

În cazul fabricării superfosfatului din fosforite din R. D. Vietnam cu un conţinut de 34,5% P_2O_5, la un randament mediu de 90% se obţine un produs cu ~ 19,3% P_2O_5 total şi 17,4% P_2O_5 asimilabil, norma de acid fiind de 62 kg acid sulfuric 100% pentru 100 kg fosforit. Au fost luate în considerare datele medii obţinute de uzină în lunile februarie—martie, în condiţii de lucru parţial necorespunzătoare.

În acest caz, consumurile specifice vor fi :

t fosforit cu 34,5% P_2O_5 / t P_2O_5 asimilabil 3,20
sau : t P_2O_5 din fosforit / t P_2O_5 asimilabil 1,10
t acid sulfuric 100% / t P_2O_5 asimilabil 1,98

Tabela 9

SUPERFOSFAT FABRICAT ÎN FEBRUARIE–MARTIE 1961

Nr. crt.	Data	Analiza superfosfatului expediat					
		H_2O, %	P_2O_5, %				
			liber	solubil în apă	asimilabil	total	$\frac{\text{asimilabil}}{\text{total}} \cdot 100$
1	16.II	10,4	3,9	15,0	17,2	19,0	90,5
2	17.II	10,3	4,5	15,7	17,4	18,9	92,0
3	18.II	10,2	3,7	14,7	17,1	18,5	92,4
4	21,II	10,7	3,8	15,0	16,6	19,1	86,9
5	22.II	8,9	2,2	14,8	16,5	19,0	86,8
6	23.II	10,1	3,7	15,3	16,9	19,0	89,0
7	24.II	9,3	2,1	14,7	16,7	19,1	87,4
8	25.II	9,7	4,6	14,8	17,5	18,4	95,1
9	26.II	8,9	4,4	15,6	17,7	18,3	96,7
10	27.II	9,8	1,1	14,7	16,5	18,8	87,8
11	28.II	10,1	3,4	14,9	17,6	18,3	96,1
12	1.III	10,6	3,2	15,0	16,4	18,3	89,6
13	3.III	9,6	2,1	14,7	16,8	18,3	91,8
14	4.III	10,3	4,2	14,6	16,3	18,8	86,7
15	7.III	7,4	6,4	15,2	17,0	19,8	85,8
16	8.III	7,9	4,7	15,1	17,1	20,0	85,5
17	9.III	8,0	3,1	15,4	17,8	19,8	90,0
18	10.III	8,2	2,8	15,3	18,0	19,4	92,7
19	11.III	9,0	5,2	15,3	17,4	19,6	88,7
20	13.III	8,4	5,5	14,8	17,6	19,8	88,9
21	14.III	7,9	5,0	15,2	17,0	19,5	87,1
22	15.III	8,4	4,9	14,8	17,2	19,6	87,7
23	16.III	9,4	4,4	14,5	17,1	19,8	86,3
24	18.III	8,3	4,9	15,2	17,1	19,4	88,1
25	19.III	6,1	4,1	13,8	17,0	19,4	87,6
26	20.III	7,2	4,8	13,5	17,0	19,3	88,1

Orice calcul economic va ţine seamă de preţul de cost efectiv al materiei prime fosfatice. Pentru comparaţie se presupune că preţul de cost loco fabrică consumatoare al substanţei active, respectiv al unei tone de P_2O_5, este alecali, fie că se găseşte în apatite din Kola, fie că se găseşte în fosforite măcinate din R.D. Vietnam.

În condiţiile menţionate, costul materiilor prime pentru t de P_2O_5 asimilabil în superfosfatul fabricat din fosforite din R. D. Vietnam este mai mare cu 4,5% decît în superfosfatul fabricat din apatite de Kola.

Datele experimentale expuse permit ca, în cazul depozitării şi vînturării corespunzătoare, randamentul de P_2O_5 asimilabil să crească ; aceasta va însemna o reducere a preţului de cost în cazul folosirii fosforitelor din R. D. Vietnam şi o apropiere şi mai mare de preţul de cost realizat cu apatitele din Kola. Datele de exploatare mai recente confirmă această presupunere. În lunile mai—iunie 1961 au fost realizate curent randamente de 92—93%, ceea ce înseamnă că preţul de cost al materiilor prime pe tona de P_2O_5 asimilabil din superfosfatul obţinut din fosforite vietnameze va fi practic acelaşi ca şi în cazul superfosfatului obţinut din apatite din Kola. În acest sens, atenţia este îndreptată, pe de o parte, în direcţia luării unor măsuri care să permită depozitarea şi vînturarea cerută de procesul tehnologic, iar pe de altă parte în direcţia elaborării unei tehnologii optime pentru maturizarea rapidă a superfosfatului obţinut.

REDUCEREA COMBUSTIBILULUI LA FABRICAREA BICARBONATULUI DE SODIU

Ing. I. Grigoriu

Procesul de calcinare a bicarbonatului de sodiu brut consumă cantităţi mari de combustibil şi necesită utilaj complex care adesea reprezintă un punct de strangulare a capacităţii de producţie.

Folosirea intensivă a utilajelor din procesul tehnologic al sodei calcinate a permis mărirea capacităţii de producţie a liniei tip şi introducerea unei noi tehnologii pentru obţinerea sodei grele, impunînd restudierea procesului de calcinare.

Din studiul problemei rezultă următoarele moduri de rezolvare :

a. uscarea bicarbonatului de sodiu cu gaze arse din focarul calcinatorului ;

b. stoarcerea prin centrifugare a bicarbonatului de sodiu brut, obţinut de la filtrele rotative ;

c. înlocuirea filtrelor rotative cu centrifuge automate care realizează separarea, spălarea şi uscarea bicarbonatului ;

d. preuscarea cu radiaţii infraroşii a bicarbonatului de sodiu brut obţinut de la filtrele rotative.

Acest ultim procedeu pare cel mai avantajos pentru uzinele de sodă din R.P.R., din următoarele motive :

— secţiile de calcinare sînt alimentate cu gaz metan care serveşte drept combustibil radianţilor cu infraroşii ;

— radianţii cu infraroşii se construiesc în R.P.R. şi dau randamente termice acceptabile ;

— între filtrele rotative şi calcinator este montat un transportor circular metalic care colectează şi distribuie bicarbonatul şi care poate fi amenajat ca uscător cu infraroşii.

Prin reducerea umidităţii, randamentul în sodă al procesului de calcinare creşte după cum urmează :

Umiditate :	18,98%	13,66%	7,00%	4,00%
Randament :	52%	55%	58%	60%

Randamentul, calculat ca reziduu de calcinare, arată că pierderile se datorează evaporării apei (18,98%), descompunerii bicarbonatului de sodiu (25,58%) şi descompunerii bicarbonatului de amoniu (3,45%).

Bicarbonatul cu umiditate mare se aglomerează formînd bile şi bulgări care nu se mai pot încălzi la interior şi miezul de bicarbonat rămîne nedescompus ; bicarbonatul de sodiu umed se lipeşte şi formează crustă pe peretele calcinatorului, care reduce transmisia de căldură şi arderea metalului prin supraîncălziri locale. Aburul trebuie evacuat rapid deoarece soda calcinată produsă este foarte avidă de apă şi se degradează prin contact cu atmosfera umedă.

Fazele calcinării bicarbonatului de sodiu sînt :

— îndepărtarea apei pînă la 2%
— îndepărtarea amoniacului pînă la 0,6% NH_4HCO_3 ;
— îndepărtarea a 75% din bioxidul de carbon ;
— îndepărtarea restului de 25% bioxid de carbon.

În trecut, primele trei faze aveau loc într-un cuptor de precalcinare, iar faza a patra se realiza într-un cuptor de calcinare din care se obţinea o sodă mai densă.

Soda uşoară are o greutate specifică de 0,5 t/m³ iar soda densă de circa 1 t/m³, deci ea prezintă avantaje la transport şi aduce economie de ambalaj.

Mult timp s-au folosit metoda de calcinare cu sodă retur pentru obţinerea umidităţii de cel mult 6% la intrarea în calcinator şi pentru evitarea lipirii sodei de tambur.

Reducerea higroscopicităţii unui bicarbonat cu 13,74% umiditate se produce în timp, funcţie de temperatură, după cum urmează :

Timp	0	20	30	35	45	50	55 min
	umiditate, %						
160°C	13,74	3,92	2,71	1,45	1,08	0,21	0,00
175°C	13,74	0,66	0,57	0,20	0,00	0,00	0,00
190°C	13,74	0,49	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00
205°C	13,70	0,32	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00

Descompunerea bicarbonatului de sodiu în componentele sale (amoniac, bioxid de carbon şi apă) se produce în timp, funcţie de temperatură, după cum urmează :

Timp	0	20	30	35	45	50	55 min
	umiditate, %						
160°C	3,09	1,28	0,73	0,33	0,10	0,00	0,00
175°C	3,09	1,10	0,62	0,29	0,00	0,00	0,00
190°C	3,09	0,66	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00
205°C	3,09	0,42	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00

A fost constatat experimental că temperatura minimă de evacuare a sodei din calcinator este 175°C, iar practic se admite temperatura maximă de 190°C.

Dacă temperatura în calcinator este prea ridicată şi bicarbonatul de sodiu este umed, se produce sodă caustică în proporţie de 0,1—0,2%.

Aplicînd legea fazelor la ecuaţia de descompunere a bicarbonatului de sodiu se constată că există trei faze (două solide şi una gazoasă) şi trei componente :

Sistemul este bivariabil şi echilibrul depinde de temperatura şi concentraţia molară a bioxidului de carbon şi a vaporilor de apă.

Produsul $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$ are o valoare constantă 0,23 la 100 C, dacă presiunile se exprimă în at. În prezenţa bicarbonatului umed există o fază lichidă pînă se evaporă toată apa higroscopică şi sistemul devine *invariabil*. Pentru ca bicarbonatul de sodiu să se descompună, trebuie ca produsul $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$ să fie mai mic decît valoarea de echilibru 0,23.

Cînd este multă umiditate, presiunea parţială a vaporilor de apă în calcinator este foarte mare, produsul $p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$ nu poate atinge valoarea de echilibru şi viteza de descompunere este foarte mică, chiar dacă se menţine o temperatură ridicată în cuptor.

Căldura de descompunere a doi moli de bicarbonat de sodiu, pentru a obţine un mol de sodă, este 30 600 kcal.

Bilanţul termic pentru obţinerea unei tone de sodă calcinată este indicat în tabela 1, în următoarele ipoteze :

— randamentul în sodă al bicarbonatului 53% ;
— apa higroscopică din bicarbonat 14% ;
— conţinutul de bicarbonat de amoniu 3,5% ;
— temperatura ambiantă 25°C ;
— temperatura de ieşire a sodei din calcinator 180°C ;
— temperatura gazelor de combustie 380°C ;
— temperatura gazelor în calcinator 200°C ;
— puterea calorifică a combustibilului convenţional 7 000 kcal/kg ;
— căldura specifică a gazelor de combustie 0,24 kcal/kg ;
— căldura specifică a sodei calcinate 0,250 kcal/kg ;
— căldura specifică a bioxidului de carbon 0,21 kcal/kg.°C ;
— căldura de vaporizare a apei la 25°C 582 kcal/kg ;
— căldura specifică a vaporilor de apă 0,47 kcal/kg.°C ;
— pierderi de căldură prin radiaţii 25% ;
— gaze de combustie obţinute pe kg.cm³ calculate cu reacţia :

$$w = \frac{11CO_2 + 8O_2 + 7(CO + N_2)}{3(CO_2 + CO)} \times c = 15 \text{ kg/kg.cm}^3$$

— pierderile în instalaţiile de focărit :

datorite radiaţiei	1 750 kcal/kg.cm³
datorite gazelor arse	1 280 kcal/kg.cm³
Total pierderi	3 030 kcal/kg.cm³ ;

— randamentul termic al calcinatorului 56,5% ;

Din figurile 1, 2, 3, 4 se remarcă următoarele condiţii ale unei calcinări normale :

— durata totală a operaţiei de calcinare la 160°C—55 min ;
— începerea calcinării după 30 min de încălzire ;
— în primele 20 min, umiditatea se reduce de la 14 la 4%, iar bicarbonatul de amoniu se reduce de la 3 la 1,3% ;
— bicarbonatul rămîne în calcinator 4—6 h ;
— la o tonă de sodă se formează în calcinator 400 m³ gaze cu 95% CO_2, 500 kg vapori de apă şi 1,3 kg amoniac ;
— la umiditate mare se formează compuşii : $Na_2CO_3.H_2O$; $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2$ şi $Na_2CO_3.4NaHCO_3$;
— presiunea în calcinator trebuie să fie constantă şi medie pentru a se evita aspiraţia aerului fals sau o reacţie între soda calcinată şi vaporii de apă, care dă sesquicarbonat de sodiu :

$$3Na_2CO_3 + 5H_2O + CO_2 \rightarrow 2(Na_2CO_3 . NaHCO_3 . 2H_2O).$$

Calcinatorul de sodă este format dintr-un tambur de 25 m, cu diametrul 2,5 m şi o suprafaţă de încălzire de 196 m². Tola de oţel are o grosime de 25 mm şi se alungeşte cu 100 mm, ceea ce corespunde unei temperaturi medii de 339,1°C calculată cu relaţia :

$$\frac{100}{25\,000 \times 1\,252 \times 10^{-5}} + 20 = 339{,}1°C.$$

Alimentatorul de bicarbonat al calcinatorului are turaţia reglabilă pentru asigurarea zvîrlirii bicarbonatului umed la 5,5 m (250 rot/min) sau 9,5 m (320 rot/min), între care se află zona de descompunere.

Analiza bilanţurilor termice şi de materiale ale calcinatorului arată că pentru a produce o tonă de sodă din bicarbonatul de sodiu cu umiditatea de 14% se folosesc următoarele cantităţi de căldură :

— descompunerea bicarbonatului de sodiu		272 180 kcal
— descompunerea bicarbonatului de amoniu		36 597 kcal
	Total I	308 777 kcal
		56,5%
— încălzirea sodei produse la 134°C		
Na_2CO_3		35 903 kcal
$NaHCO_3$		1 532 kcal
NaCl		220 kcal
impurităţi		75 kcal
	Total II	36 830 kcal
		6,7%
— încălzirea gazelor evacuate la 149°C		
CO_2		13 736 kcal
NH_3		1 178 kcal
vapori de apă		31 521 kcal
	Total III	46 435 kcal
		8,4%
— evaporarea apei 270,4×582 kcal/kg		157 873 kcal
		28,4%
	Total IV	157 873 kcal
	Total general . . .	550 318 kcal
		100%
— aduse de materiale introduse		6 953 kcal
— aduse de gaze de combustie		543 365 kcal

Din studiile NIOHIM (vol. X, 1957), efectuate de F. K. Mihailov, V. K. Krasovski, E. M. Mitrevici, reiese că metoda de uscare a bicarbonatului de sodiu cu

gaze arse de la calcinator a fost experimentată în instalaţia realizată, arătată în figura 1, cu următoarele rezultate :

— consum 1900 kg BSB/t sodă cu umiditate 17% ;
— temperatura sodei la ieşirea din calcinator 180°C ;
— temperatura bicarbonatului de sodiu brut 25°C ;
— temperatura gazelor arse folosite la uscare 400°C ;
— temperatura gazelor arse folosite după uscare 125°C ;
— temperatura bicarbonatului de sodiu preuscat 60°C ;
— umiditatea bicarbonatului de sodiu preuscat 3% ;
— consumul de căldură pentru obţinerea unei tone de sodă calcinată 522.10^3 kcal/t ;
— capacitatea de producţie a calcinatorului 86 t/zi ;
— consumul specific de combustibil convenţional 119 kg/t ;
— randamentul termic al calcinatorului *fără preuscare :*

$$\frac{522\,000}{119 \times 700} \times 100 = 63{,}5\% ;$$

după preuscare :

$$\frac{522\,000 + (154 - 34)10^3}{119\,700} \times 100 = 76\% ;$$

— debit de gaze arse folosite 0,876—1 305 Nm^3/kg BSB;
— evoluţia umidităţii materialului, funcţie de temperatura amestecului de gaze şi bicarbonat :

temperatura, °C	25	295	400	490
umiditatea, %	17,24	1,17	0,173	0,38

— viteza liniară a amestecului de gaze-bicarbonat 17,5—20,4 m/s.

Pierderea de amoniac datorită descompunerii carbonatului de sodiu se calculează pe baza reacţiei :

$$2\ NaCO_2NH_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + 2NH_3 + CO_2.$$

Experimental se constată că la creşterea temperaturii de la 295 la 490°C pierderile de amoniac cresc de la 29,8 la 41,3% din amoniacul total.

Conţinutul de amoniac variază şi pierderea se cifrează la 5,1—7,3 kg amoniac la tona de sodă calcinată.

Concentraţia gazelor arse în SO_2 trebuie să fie mică şi poate fi realizată la folosirea gazelor de sondă sau gazului metan.

Economia de combustibil care se obţine prin reutilizarea căldurii gazelor arse de la calcinator reprezintă :

$$\frac{(154 - 43).\ 10^3}{522.\ 10^3} = 21{,}3\%.$$

Randamentul calcinatorului creşte cu :

$$\frac{76{,}0 - 63{,}5}{63{,}5} \times 100 = 21{,}6\%.$$

Institutul VISP din Harkov (U.R.S.S.) a publicat în TRUD NIOHIM vol. XI, 1958, lucrările lui P. G. Vlasov, I. I. Saritki, privind folosirea centrifugelor pentru uscarea bicarbonatului de sodiu brut înainte de calcinare.

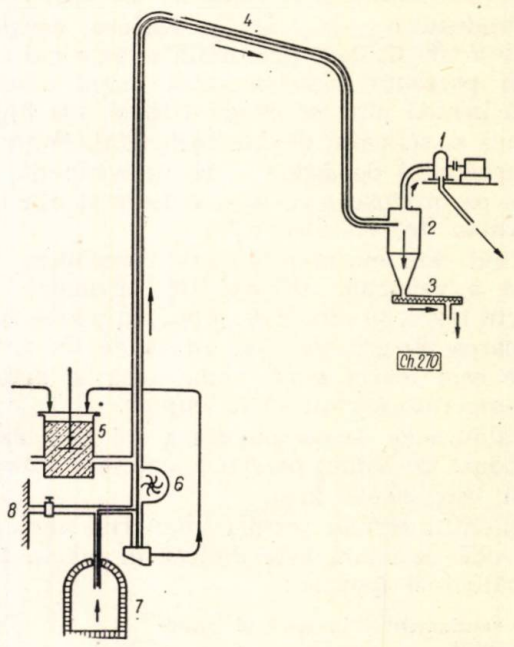


Fig. 1. Instalaţie de uscare a bicarbonatului de sodiu brut cu gaze arse de la calcinator :
1 – ventilator ; *2* – ciclon ; *3* – transportor ; *4* – conductă de transport ; *5* – amestecător ; *6* – ventilator de gaze ; *7* – canal de gaze arse ; *8* – priză de gaze arse.

Se porneşte de la constatarea că în industria sodei se foloseşte adesea bicarbonat cu o umiditate de 22%.

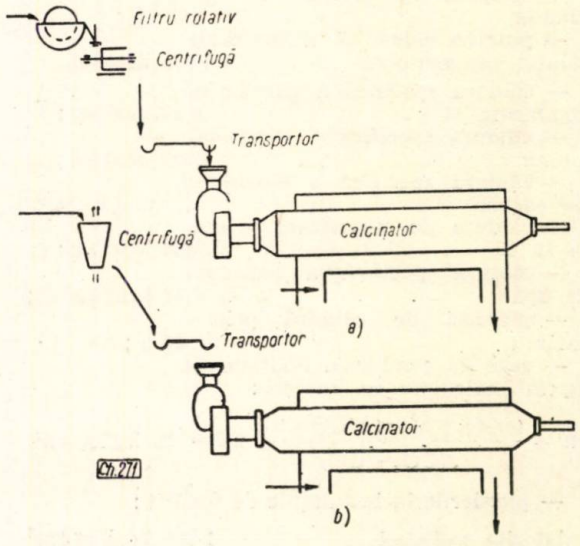


Fig. 2. Instalaţie de uscare prin centrifugare a bicarbonatului de sodiu :
a – centrifugă pentru uscare ; *b* – centrifugă pentru filtrare, spălare şi uscare.

Au fost încercate trei tipuri de centrifuge HO, A şi H, obţinînd la tipul H 2 200 o productivitate de 30 t/h şi o umiditate a bicarbonatului de 8—9%.

Dacă se amplasează centrifuga după filtrul vacuum se poate obţine o umiditate de 3—4%

şi prin aceasta creşte energia electrică consumată pe tona de sodă şi scade consumul de combustibil cu 30 kg combustibil convenţional/t sodă.

Schema principală a acestei instalaţii este reprezentată în figura 2.

Economia acestui proces depinde de costul energiei electrice şi al combustibilului în uzina de sodă respectivă.

Concluziile care se pot trage din datele de literatură tehnică expuse sînt următoarele :

1. Preuscarea cu gaze arse măreşte randamentul termic al calcinatorului cu circa 22%, dar trebuie contat pe o creştere a pierderilor de amoniac cu ~ 2 kg/t.

2. Folosirea centrifugelor pentru uscare este limitată de capacitatea mică a utilajului şi creşterea consumului de energie electrică cu 15 kWh/t sodă, la o economie de 30 kg combustibil convenţional/t sodă.

Folosirea radianţilor de infraroşii permite efectuarea uscării cu un consum de gaz metan mai mic de 20 kg combustibil convenţional/t sodă şi fără consum de energie electrică.

În R.S. Cehoslovacă a fost studiată de către K. Bures folosirea uscătoarelor cu radiaţii infraroşii, pentru care stabileşte următoarele date tehnice ale emiţătoarelor radiante cu infraroşii încălzite cu gaze : realizează o temperatură de 1 175°K, emiţînd radiaţii cu lungime de undă 0,75—350 μ şi intensitate de 900 kcal/m^2, consumînd 1,25 kg combustibil convenţional/h/m^2.

Studiind fenomenul de uscare cu radiaţii infraroşii se deosebesc trei faze :

a. uscarea materialului de la suprafaţă ;

b. diminuarea umidităţii în material ;

c. difuzarea umidităţii din material.

Dacă se trasează experimental prin puncte curba care arată evacuarea apei în kg/m^2/h, funcţie de umiditatea exprimată în kg apă/kg material, se constată că radiaţiile infraroşii asigură viteze mari de încălzire, temperaturi de uscare joase, uscare continuă şi uniformă.

Pentru a se obţine o eficienţă mare se recomandă o viteză de trecere a materialului de 0,43 m/s şi grosimi de strat de 100 mm.

Pentru bicarbonatul de sodiu care are o temperatură de 15°C la intrare şi 150°C la ieşire, condiţiile de lucru optime vor fi următoarele :

— temperatura la suprafaţa emiţătorului

$$900 + 273 = 1\,173°K ;$$

— temperatura la suprafaţa bicarbonatului

$$15 + 273 = 288°K ;$$

— căldura absorbită din radiaţie se calculează cu relaţia :

$$Q = F \cdot c \cdot \left[\left(\frac{T_1}{1\,000}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{1\,000}\right)^4\right]$$

şi pentru condiţiile uscării bicarbonatului se stabileşte valoarea :

$$Q = 1{,}3\,(11{,}73^4 - 2{,}88^4) = 56\,480 \text{ kcal/m}^2\text{/h}.$$

Banda de transport al bicarbonatului este amplasată faţă de filtre şi calcinator conform figurii 3 şi pe o distanţă desfăşurată de 15 m se pot amplasa 17 × 6 radianţi de infraroşii de cîte 0,05 m^2 fiecare.

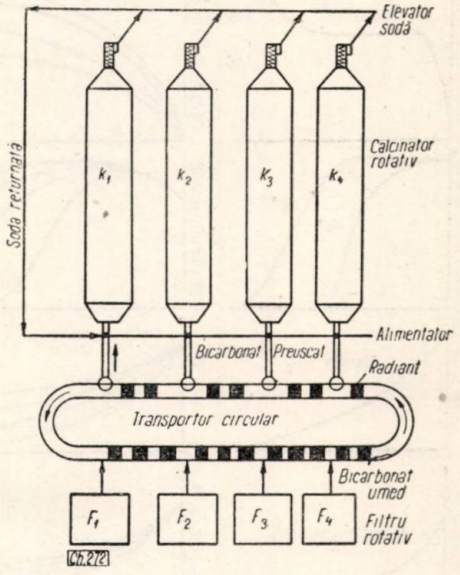


Fig. 3. Amplasarea radianţilor de uscare pe transportorul circular de bicarbonat de sodiu.

Radianţii de infraroşii se pot amplasa în carcasa metalică a transportorului. În aceste condiţii este posibil ca suporţii să se încălzească la 80°C, iar banda metalică la 40°C.

Randamentul termic măsurat în R.S. Cehoslovacă la un astfel de radiant a fost de 0,475, deci mai mic decît al calcinatorului, care atinge 0,565.

Panourile montate trebuie să permită reglarea distanţei pînă la materialul de uscare.

Aerul cu umiditate degajată se absoarbe împreună cu gazele degajate în combustie, prin tirajul natural al halei.

Pe metrul pătrat se montează şase emiţătoare radiante şi bilanţul termic pe metrul pătrat are următoarea structură :

— căldura utilă tehnologică	4 380 kcal/m^2
— pierderi în suporţi bandă	1 963 kcal/m^2
— diverse pierderi în fundaţii	952 kcal/m^2
— căldura evacuată cu gazele	1 679 kcal/m^2
— pierderi în tunel	886 kcal/m^2
Total	9 865 kcal/m^2

În figura 4 se arată evoluţia procesului de calcinare în ipoteza executării operaţiei cu şi fără preuscare. Se remarcă alura temperaturii bicarbonatului în faza de calcinare, din care rezultă că este bine să se facă preuscarea timp de 7 min. Alura curbei de descompunere a bicarbonatului de sodiu arată că reducerea cu 7 min a timpului total de 30 min nu influenţează calcinarea la 190°C.

Sărurile de amoniu se descompun în proporţie de 1% şi nu se poate recupera acest amoniac din cauza concentraţiei mici a gazelor.

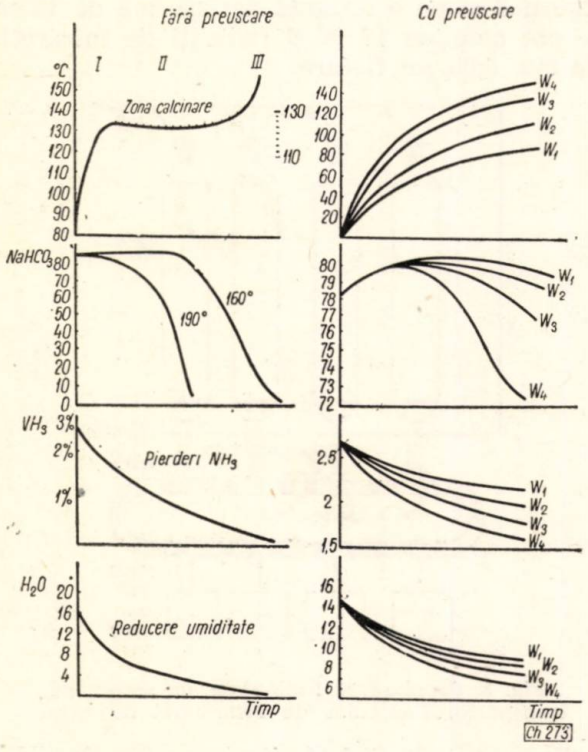


Fig. 4. Evoluţia procesului de preuscare a bicarbonatului de sodiu.

Umiditatea poate fi redusă în aceste 7 min la 8% ; astfel se atinge limita pe care o pot realiza centrifugele cu un mare consum de energie şi se elimină investiţiile pentru centrifugele automate din import.

Aceste cercetări de literatură tehnică au fost completate cu cercetări de laborator efectuate cu bicarbonat de sodiu brut, de către laboratorul de chimie fizică al Universităţii C. I. Parhon, pentru precizarea următoarelor date experimentale :

a. diagrama de uscare a materialului iradiat fără agitare ;

b. diagrama de uscare a materialului iradiat agitat ;

c. efectul spectrului de absorbţie în infraroşu asupra evaporării ;

d. efectul intensităţii de iradiere asupra duratei uscării.

Concluziile încercărilor experimentale de laborator sînt următoarele :

a. folosind surse de infraroşii de diferite puteri se poate menţine o temperatură în perioada de preuscare la care descompunerea sărurilor de amoniu este minimă ;

b. nu este pericol ca în perioada de preuscare să se producă descompunerea bicarbonatului de sodiu şi deci să apară pierderi de bioxid de carbon ;

c. pierderile de amoniac pot fi reduse la minimum dacă se lucrează cu materialul iradiat puternic şi agitat în timpul transportului de la filtru la calcinator ;

Tabela 1

BILANŢUL TERMIC AL CALCINATORULUI

Consum specific de căldură, kcal/t	Fără preuscare	Cu preuscare
— căldura de descompunere a bicarbonatului de sodiu $\frac{530}{106} \cdot 30\,600$	153 000	153 000
— căldura de descompunere a bicarbonatului de amoniu $\frac{35}{79} \cdot 44\,200$	19 600	19 600
— căldura de vaporizare a apei higroscopice 140×582 / 40×582	81 500	23 200
— căldura evacuată cu soda (180°C) $530 \times 0{,}256\ (180-25)$	21 000	21 000
— căldura evacuată în gaze datorită umidităţii (200°C) $\frac{14+9}{100} \cdot 1\,000 \times 0{,}47\ (200-25)$	18 900	13 000
— căldura evacuată datorită bioxidului de carbon din gaze $\frac{22}{100} \cdot 1\,000 \times 0{,}21\ (200-25)$	8 100	8 100
Total	320 100 kcal/t	273 900 kcal/t
— căldura utilă transmisă din focar	3970kcal/kg combustibil convenţional	3970
— consum de combustibil convenţional la 1 t BSB	76kg/tBSB	69kg/tBSB
— consum de combustibil convenţional la 1 t SO	218 kg/t SO	200 kg/t SO
— economie de combustibil convenţional prin preuscare		18 kg combustibil convenţional/t sodă.

d. experimental au fost identificate net punctele în care cele trei faze ale preuscării

se succed și influența simultană a timpului și intensității de radiație asupra fiecărei faze.

Economia posibilă de combustibil convențional este de 18 kg combustibil convențional/t sodă calcinată, iar cei 5,2 m^2 suprafață radiantă consumă 6,35 kg combustibil convențional/5 t sodă calcinată, adică de 14 ori mai puțin.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Déribéré, Les applications pratiques des rayons infrarouges, Ed. Dunod, Paris, 1954.
2. K. Holzbecher, Arzătoare radiante, sursă de radiații infraroșii și folosirea lor în economia națională. Praga, 1955, UTEIN, p. 1—48.
3. * * *, TRUD NIOHIM, vol. X, Gozhimizdat, 1957, p. 88—100.
4. * * *, TRUD NIOHIM, vol. XI, Gozhimizdat, 1958, p. 166—192.
5. Poluskin L. A., Metode combinate pentru uscarea produselor chimice. Himiceskaia promîșlennost, 1958, nr. 3, p. 111—113.
6. Ciborovski I., Gzarnote T., Cercetări asupra calcinării bicarbonatului de sodiu prin metoda fluidizării. Przemysl Chemiczny 1954, *33*, nr. 2, p. 81.

Copolimeri grefați

CELULOZE ȘI DERIVAȚI CELULOZICI GREFAȚI

Prof. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R.,

conf. D. Feldman și asistent Cleopatra Vasiliu

I. Considerații generale

În ultimii ani, din necesitatea sintetizării unor noi compuși macromoleculari au fost elaborate metode de copolimerizare diferite de cele cunoscute, printre care remarcăm pe acelea care conduc la formarea bloc-copolimerilor și a copolimerilor grefați.

Cu ajutorul acestor noi metode pot fi sintetizați polimeri cu cele mai variate proprietăți, în funcție de monomerii de la care se pleacă și de direcția care se imprimă desfășurării reacției.

Bloc-copolimerii se caracterizează prin existența în lungul catenei macromoleculare a unor fragmente (blocuri) constituite din monomeri diferiți. Notînd cu *A* și *B* cei doi monomeri, bloc-copolimerii pot fi reprezentați schematic astfel :

...—*AAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBB*—...

...— *AAAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAAAAAA*—...

ș.a.m.d.

Copolimerii grefați sînt constituiți din catene principale formate dintr-un anumit monomer (de exemplu monomerul *A*) și ramificații care au la bază un monomer diferit de cel din catena principală :

...—*AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA*—...
B *B*
B *B*
B *B*
B *B*
B *B*
. .
. .
. .

Acești copolimeri de tip nou posedă proprietăți diferite de ale omopolimerilor respectivi.

În cele ce urmează sînt expuse cîteva aspecte ale sintezei și proprietățile copolimerilor grefați.

Pentru a sintetiza copolimeri grefați se pleacă de la un polimer primar, pe care se fixează lanțuri dintr-un polimer secundar.

Fiecare lanț de polimer secundar se grefează sub formă de catenă laterală pe lanțul primar, ceea ce determină o creștere considerabilă a greutății moleculare și conferă produsului astfel obținut o structură ramificată. Este știut că lanțul primar diferă din punct de vedere chimic de cel grefat.

De cele mai multe ori, catenele laterale sînt constituite numai din polimeri sintetici, în timp ce lanțul primar poate fi realizat de către un produs macromolecular natural sau sintetic.

Cu toate că sinteza copolimerilor grefați este o realizare relativ recentă, literatura a înregistrat deacum numeroși produși cu structură ramificată obținuți pe această cale. Astfel, s-au grefat pe lanțuri macromoleculare sintetice — ca : polietenă, polipropenă, polistiren, poliizopren, poliesteri, poliacetat de vinil — sau naturale — celuloză, mătase, cauciuc — diverși monomeri (stiren, nitril acrilic, acetat de vinil, metil acrilat etc.) ; au fost folosite diferite căi de grefare. Dintre acestea vor fi studiate numai cele care se bazează pe :

1) transferul de lanț

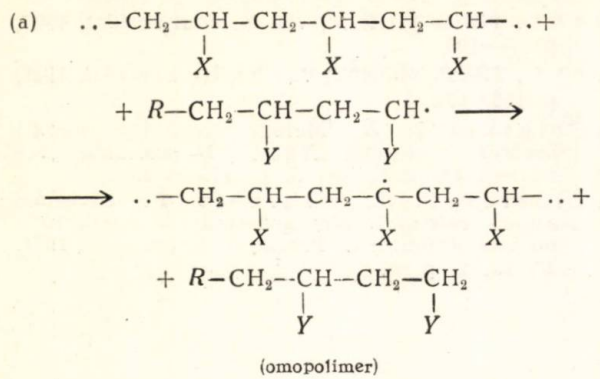
2) crearea de grupe reactive în lanțul primar

3) crearea de centri activi în lanțul primar.

1) În primul caz se pleacă de obicei de la o soluție a polimerului $(A)_n$ într-un solvent convenabil, în care se conduce polimerizarea monomerului *B*. În aceste condiții, paralel cu formarea omopolimerului $(B)_p$, se realizează prin transfer de lanțuri o oarecare cantitate de copolimer rezultînd din grefarea lanțurilor polimerului *B*. Mecanismul este identic cu cel al polimerizărilor simple, iar lanțurile polimerului *B* în creștere au caracter de macroradicali liberi. Întîlnind un lanț macromolecular $(A)_n$ un astfel de macroradical se poate inactiva, acceptînd de la acesta un atom de hidrogen. În acest fel se întrerupe creșterea macroradicalului, dar se conferă produsului macromolecular $(A)_n$ caracterul de radical liber ; atomul de la care a plecat hidrogenul devine punctul de fixare pentru noi molecule de monomer *B*, adică al unui lanț lateral $(B)_p$ grefat pe scheletul primar $(A)_n$.

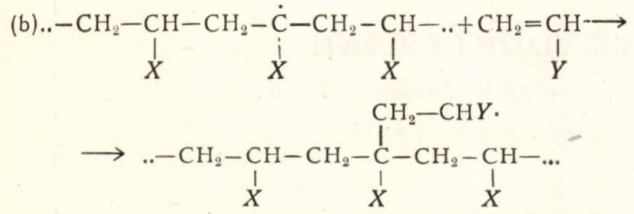
Cantitatea de polimer grefat depinde de raportul vitezelor reacțiilor de transfer de lanț și de creșterea macroradicalului din monomerul *B*, și deci de natura acestui monomer. Mărirea vitezei reacției de transfer de lanț este posibilă prin ridicarea temperaturii sau prin creșterea în mod convenabil a cantității de inițiator [1].

În cazul a doi componenți vinilici, formarea copolimerului grefat are loc conform schemei :



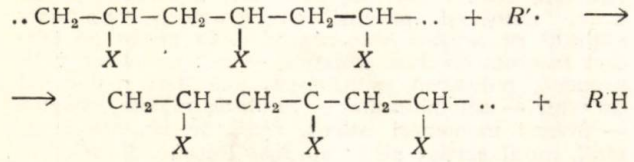
(omopolimer)

Macroradicalul format inițiază polimerizarea monomerului vinilic :



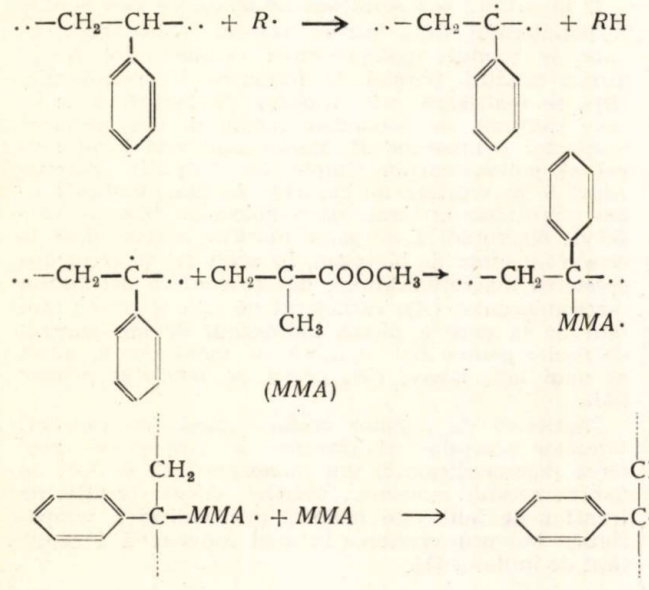
Se pot obține macroradicali din polimerul primar și prin acceptarea hidrogenului de către un radical al inițiatorului (peroxid sau hidroperoxid).

Notînd molecula unui inițiator R'-R' după descompunerea în radicali a acestuia datorită temperaturii, reacția (a) decurge astfel :

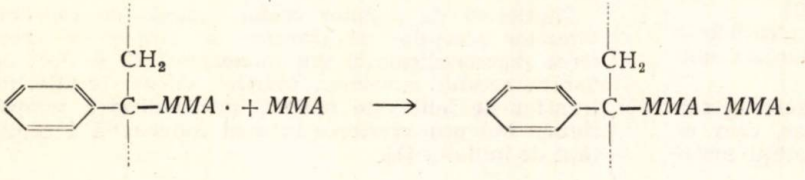


Paralel au loc reacțiile care conduc la omopolimerizarea monomerului vinilic, inițiată de produsele de descompunere ale inițiatorului.

În acest mod se pot obține copolimerii de stiren și metilmetacrilat, polimerizîndu-l pe acesta din urmă în prezența polistirenului :

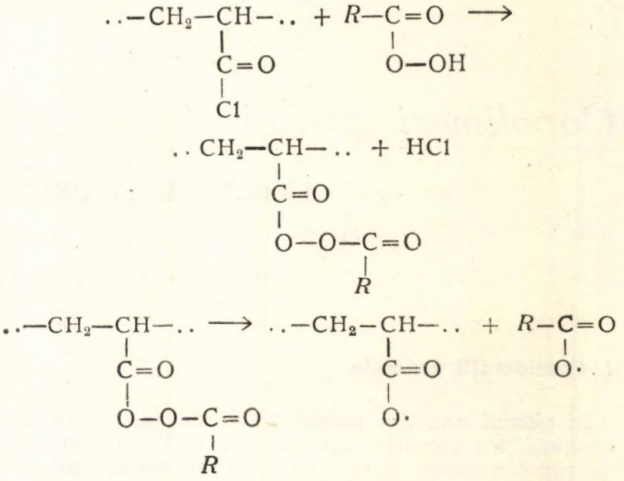


(*MMA*)



2) Cea de-a doua metodă de sinteză a copolimerilor grefați se bazează pe prezența în lanțul polimerului primar a unor grupe funcționale reactive capabile să inițieze polimerizarea unui monomer oarecare. În acest fel se poate realiza polimerizarea monomerului *B* numai pe lanțul polimerului $(A)_n$, obținîndu-se un copolimer grefat, fără ca simultan să se formeze omopolimerul $(B)_p$, așa cum se întîmplă în cazul sintezei polimerilor grefați prin metoda transferului de lanț.

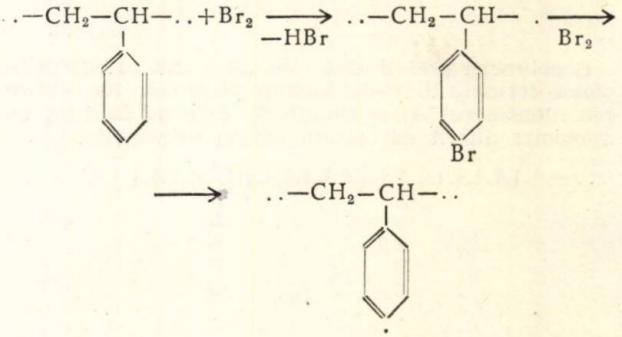
De exemplu, în cazul polimerilor cu grupări carboxilice, o parte dintre acestea pot fi transformate în grupări cloranhidridice, și mai departe în peroxidice. Prin scindarea acestora din urmă, catenele polimerului capătă caracter de polimacroradicali.



Descompunerea peroxizilor macromoleculari are loc sub influența temperaturii și conduce la formarea unor polimacroradicali și a unei cantități corespunzătoare de radicali cu greutate moleculară mică.

Dacă această descompunere se produce în prezența unui monomer asistăm la polimerizarea acestuia, inițiată în același timp de două tipuri de radicali : polimacroradicalii și radicalii cu greutate moleculară mică proveniți din macroperoxid [2].

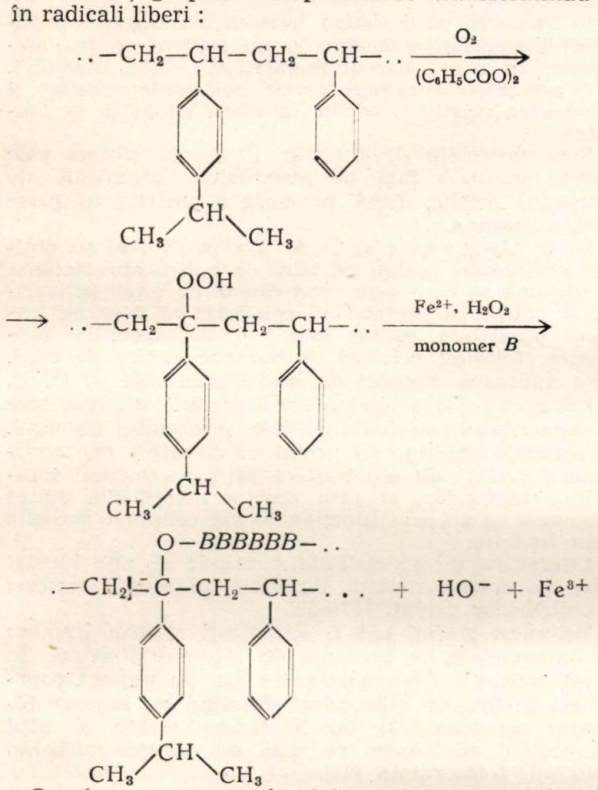
Plecînd de la polimerii liniari, prin bromurare, oxidare, ozonizare etc., se pot obține polimacroradicali. Scindarea atomului de Br din poziția para (de exemplu sub acțiunea iradierii) face ca polistirenul să capete caracter de macroradical :



Melvill și colaboratorii săi [3] au pus la punct o metodă de grefare bazată pe următoarele : prin copolimerizare obișnuită se introduc în catena polimerului $(A)_n$ un număr de atomi de Br depărtați între ei (de exemplu, folosind bromura de vinil sau *p*-Br-stiren), care apoi se scindează în prezența monomerului *B* prin acțiunea razelor ultraviolete. În acest fel, în lanț iau naștere radicali liberi care ac-

tivează polimerizarea monomerului ; datorită acestui fapt, pe polimerul primar $(A)_n$ se formează lanţuri laterale $(B)_p$.

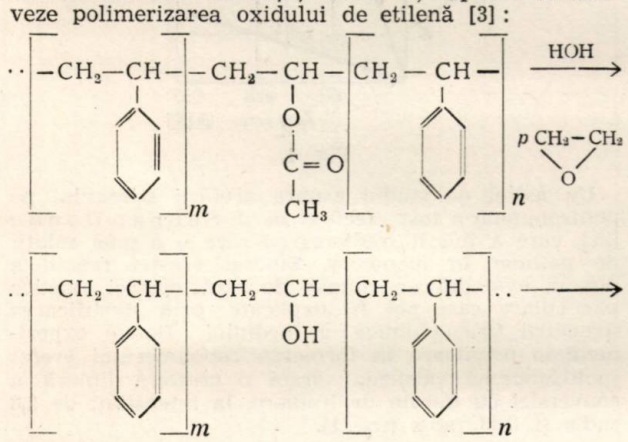
Prin oxidarea polistirenului parţial alchilat se obţine hidroperoxidul acestuia, care poate fi utilizat la activarea polimerizării unui monomer oarecare *B*. În condiţii optime, acest lucru este realizabil în sistem redox, grupele hidroperoxidice transformîndu-se în radicali liberi :

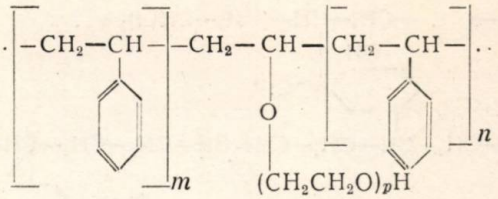


Ozonizarea macromoleculelor celulozice conduce la crearea de grupe peroxidice stabile la temperaturi moderate. Ridicarea temperaturii provoacă descompunerea lor ; concomitent, macromoleculele celulozice se transformă în macroradicali capabili să reacţioneze cu diferiţi monomeri, şi deci să formeze copolimeri grefaţi ai celulozei [4].

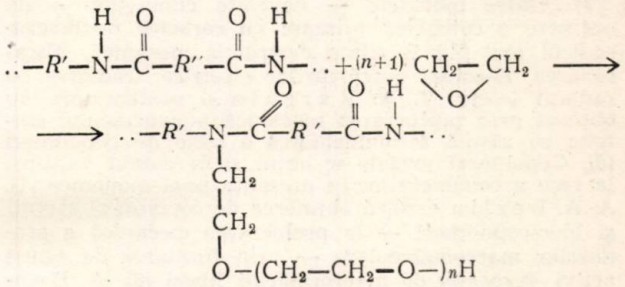
Prin intermediul unor peroxizi ai lanţurilor respective, realizaţi pe cale radiochimică, A. Chapiro [5] a obţinut copolimeri grefaţi pe polietenă şi polipropenă.

În scopul creării unor grupe capabile să activeze polimerizarea oxidului de etilenă pe lanţul macromolecular de polistiren, se pleacă de la copolimerul stirenului cu acetat de vinil (1—2%). Hidroliza acestui copolimer conduce la un polistiren cu un număr mic de hidroxili distanţaţi între ei, capabili să activeze polimerizarea oxidului de etilenă [3] :





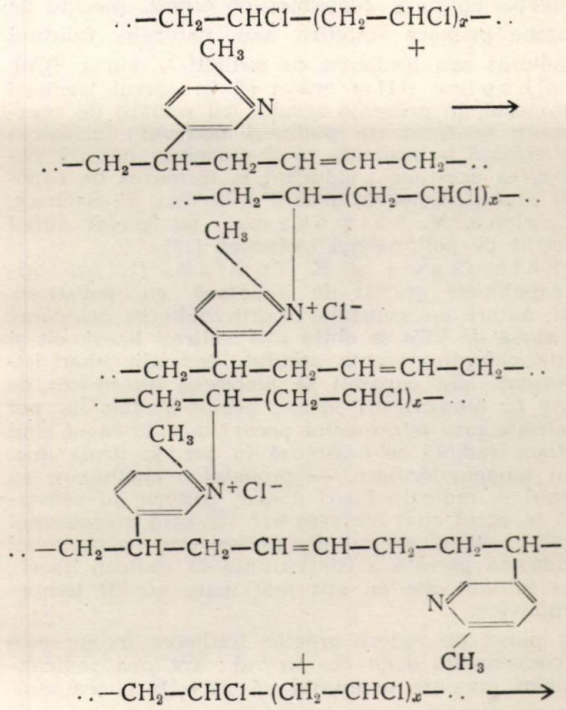
Polimerizarea în trepte a oxidului de etilenă se poate iniţia şi de către grupele iminice ale poliamidelor. Procesul decurge la 80°C ; în funcţie de durată se fixează o cantitate mai mare sau mai mică de lanţuri polioxietilenice la catena primară poliamidică :

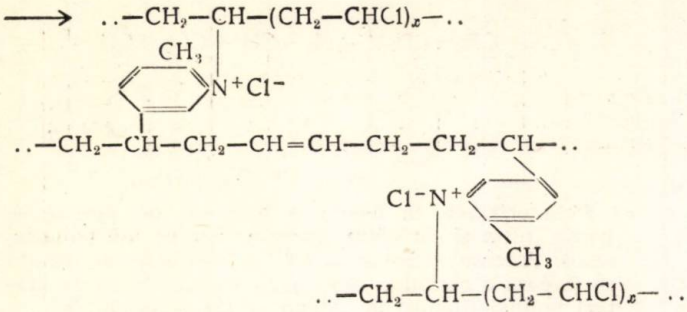


Produşi grefaţi se mai pot obţine prin procesul de copolimerizare a unui monomer cu un polimer conţinînd legături duble, în condiţii în care aceste legături se pot desface.

Un interes deosebit prezintă obţinerea copolimerilor grefaţi (reticulari sau spaţiali) prin reacţia dintre macromoleculele care conţin nuclee piridinice sau heterocicli analogi cu macromolecule care conţin halogeni. Astfel de copolimeri grefaţi au fost realizaţi de A. A. Berlin, V. A. Karghin şi colaboratorii lor [31], printr-un proces mecano-chimic constînd în vălţuirea unui amestec de clorură de polivinil stabilizată şi cauciuc metilvinilpiridinic, la 165—175°C.

Din amestecul de produse obţinute în urma vălţuirii s-a preparat copolimerul grefat care prezintă proprietăţi fizico-mecanice deosebite. Autorii consideră că la baza mecanismului de formare a acestor copolimeri grefaţi stau următoarele reacţii, care au loc datorită grupelor funcţionale specifice ale catenelor macromoleculare :





3) Printre metodele — devenite cunoscute — de obținere a catenelor primare cu caracter de macroradical mai pot fi citate destrucția mecanică, ultrasonarea, folosirea descărcărilor electrice, iradierea cu radiații γ etc. V. A. Karghin și colaboratorii au obținut prin prelucrarea mecanică a cauciucului sintetic cu rășină formaldehidică o serie de copolimeri [6]. Copolimeri grefați se obțin și în cursul vălțuirii la rece a cauciucurilor în prezența unui monomer [7]. A. A. Berlin explică obținerea de copolimeri grefați și bloc-copolimeri — la prelucrarea mecanică a produselor macromoleculare — prin formarea de centri activi, respectiv de macroradicali liberi [8]. A. Henglein a obținut polimeri grefați prin ultrasonarea unui amestec de poliacrilamidă și nitril acrilic. Formarea radicalilor din acid polimetacrilic — sub acțiunea ultrasunetelor — și grefarea cu stiren a fost studiată într-o altă lucrare de P. Alexander și M. Fox [9]. G. S. Goncearov și alții au obținut, de asemenea, macroradicali de polistiren, prin acțiunea ultrasunetelor cu frecvență de 28, 825 și 1600 KHz [9].

Utilizarea descărcărilor electrice pentru grefarea polimerilor a fost recent aplicată de M. S. Akulin, Parlaskevici și I. N. Kogan [10].

Descărcările electrice de înaltă tensiune produc — în cazul polimerizării prin grefare a clorurii de polivinil cu metacrilat de metil — descompunerea polimerului în macroradicali, care constituie centri activi de formare a catenelor laterale pe bază de metacrilat de metil.

În ultimii ani s-au întreprins numeroase cercetări în direcția obținerii copolimerilor grefați plecînd de la catene primare sintetice sau naturale, folosind preiradierea sau iradierea cu radiații γ (sursa ^{60}Co).

A. Chapiro [11] a arătat că în cursul iradierii polipropenei, în prezența aerului, cu radiații de energie mare se formează polimeri peroxizi ; încălzirea lor ulterioară în prezența unui monomer inițiază polimerizarea acestuia, conducînd la formarea de copolimeri grefați. Folosind același procedeu, H. Sobue, Y. Tazima, Y. Shimokawa au grefat nitril poliacrilic pe polipropenă izotactică [12].

Y. Shimokawa și K. Tomioka [13] au obținut copolimeri grefați de polietenă cu polistiren. Acești autori au constatat că prin iradierea polietenei cu o sursă de ^{60}Co se obțin atît radicali liberi, cît și peroxizi, chiar în prezența aerului. Radicalii liberi astfel formați sînt capabili să amorseze un proces de grefare la temperaturi joase ; aceste grefări nu pot fi realizate prin intermediul peroxizilor. În cazul cînd polietena iradiată se păstrează în aer, în urma unei reacții monomoleculare, — probabil o combinare cu oxigenul — radicalii liberi dispar. Autorii au constatat că în cazul cînd grefarea are loc prin mecanismul radicalilor liberi, gradul de grefare este proporțional cu rădăcina pătrată a conținutului în radicali liberi ; viteza inițială este cu atît mai mare cu cît temperatura crește.

Din punct de vedere practic, iradierea în aer este mai convenabilă decît cea în vid ; grefarea radicalilor liberi prezintă avantajul că necesită o temperatură mai joasă decît pentru grefarea produșilor peroxidici.

În scopul obținerii copolimerilor grefați pe bază de metacrilat de metil și nitril acrilic, D. Hummel și C. Schneider [14] au folosit trei căi diferite, și anume :

a) iradierea unei soluții de polimetilmetacrilat în nitril acrilic ;

b) iradierea unui sistem heterogen compus din polimetilmetacrilat monomer și un solvent pentru monomer, în care polimetilmetacrilatul este insolubil.

c) preiradierea granulelor de polimetilmetacrilat și adăugarea nitrilului acrilic în afara cîmpului de iradiere.

Spre deosebire de primele două căi, ultima este foarte sensibilă față de eventualele impurități ale nitrilului acrilic, fiind necesară o puritate de peste 99% a acestuia.

H. U. Usmanov și C. A. Azimov [16] au obținut copolimeri grefați pe bază de poli-ε-caprolactamă și fibroină pe care s-au fixat catene de nitril poliacrilic și polistiren. Autorii au constatat că doza de iradiere prealabilă optimă este 1.10^6 roentgen. De asemenea, folosind celuloză de bumbac și fire de cord, prin aplicarea metodei de iradiere cu raze γ, H. U. Usmanov [4] a grefat acrilonitrilul, stirenul, metilmetacrilatul, metilvinilpiridina și acetatul de vinil. Rezultatele obținute au arătat că în acest caz copolimerii grefați nu iau naștere prin intermediul radicalilor peroxidici, ci prin reacția nemijlocită dintre monomer și grupele funcționale ale celulozei activate prin iradiere.

Literatura de specialitate cuprinde și alte lucrări care au folosit radiații ionizante în scopul sintezei copolimerilor grefați [17—22].

Polimerii grefați pot fi sintetizați și prin iradiere cu ultraviolete, în prezență de fotosensibilizatori. În acest sens, G. Champetier ș.a. au obținut copolimeri grefați de alilceluloză folosind ca fotosensibilizator benzoina [23], iar N. Geacintov și alții au obținut copolimeri pe bază de celuloză utilizînd coloranți fotosensibili [24].

II. Considerații privitoare la cinetica grefării

De cele mai multe ori, concomitent cu reacția de grefare, are loc și cea de formare a unui omopolimer ; cinetica acestor două reacții simultane a putut fi studiată independent, prin separarea din mediul de reacție a diferiților polimeri formați.

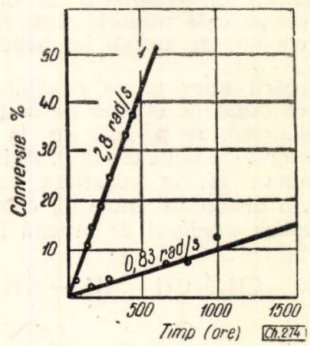


Fig. 1.

Un astfel de studiu asupra grefării stirenului pe poliizobutenă a fost efectuat de J. Sebban-Danon [21], care a folosit iradierea cu raze γ a unei soluții de polimer în monomer. Studiul acestei reacții a pus în evidență un număr de caracteristici cinetice particulare care pot fi explicate prin modificarea structurii fizico-chimice a mediului. Datele experimentale privitoare la formarea copolimerului grefat (poliizobutenă-polistiren) arată o creștere liniară a conversiei cu durata de iradiere, la intensități de 2,8 rad/s și 0,83 rad/s (fig. 1).

Pentru diferite concentraţii de poliizobutenă în stiren (15, 40 şi 64%), a fost urmărită variaţia vitezei de grefare în funcţie de intensitatea iradierii (rad/s) (fig. 2); vitezele de grefare (V_n) la intensităţi mici şi concentraţii mici sînt proporţionale cu I^{α}, iar $\alpha=0{,}8$; pentru intensităţi şi concentraţii ridicate $\alpha=0{,}5$.

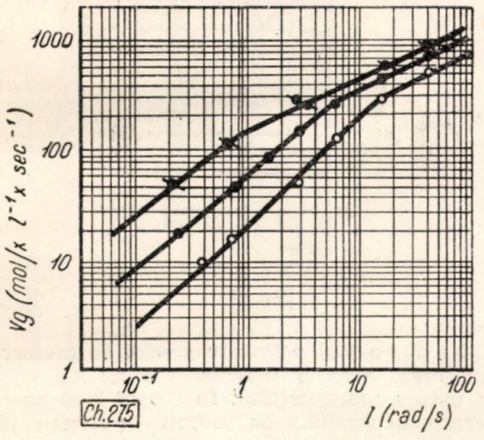


Fig. 2

1 — concentraţia poliizobutenei 15%; *2* — 40%; *3* — 64%.

Greutăţile moleculare medii numerice (M_n) variază puţin sensibil cu intensitatea de iradiere; datele reprezentate în figura 3 au fost obţinute cu soluţii de poliizobutenă de 40%.

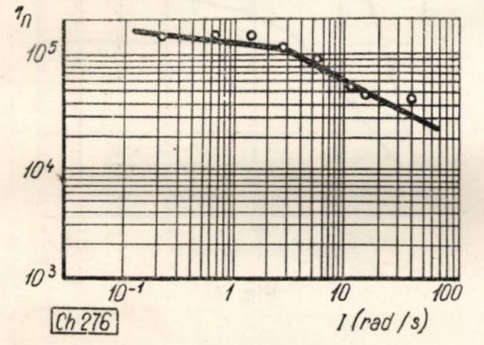


Fig. 3

T. G. Fox, M. S. Gluckman şi alţii [29,30] au efectuat o analiză cinetică generală a grefării unui monomer pe catenele unui polimer cu grupări de tip mercaptan, foarte reactive în ceea ce priveşte transferul lanţului. Ei au stabilit o serie de ecuaţii care permit să se prevadă eficacitatea grefării şi chiar — cu o oarecare aproximaţie — greutăţile moleculare; ecuaţiile sînt exprimate în funcţie de constantele de polimerizare ale monomerului, de viteza iniţială de polimerizare, de conversie şi de scăderea concentraţiei în grupele prin intermediul cărora se produce transferul.

Schema cinetică propusă de autorii citaţi specifică dacă lanţurile macromoleculare au fost iniţiate prin transferul de lanţ al radicalilor liberi (*S.*) formaţi pe catena polimerului sau de către radicalii iniţiatorului (*I.*); de asemenea, se specifică dacă întreruperea creşterii macroradicalilor se face prin transfer de lanţ şi disproporţionare, pe de o parte, sau prin combinare cu unul din cele două tipuri de radicali liberi, pe de altă parte. Notaţia adoptată indică numai natura terminaţiei lanţurilor, astfel:

I. — radical liber provenit prin descompunerea iniţiatorului;

S. — macroradical provenit prin transfer de lanţ;

I-H şi S-H — lanţuri formate prin transfer de lanţ sau disproporţionare, iniţiate de *I.* sau *S.*;

I-I, I-S, S-S — lanţuri produse prin combinarea unei perechi de radicali liberi *I.* şi *I.* sau *S.*

M — monomer, *SH* — catenă laterală a lanţului principal (a nu se confunda cu notaţia *S-H* definită mai sus). Folosind această notaţie, autorii propun următoarea schemă cinetică:

	Reacţia	Viteza
Iniţierea lanţului	Iniţiator $\xrightarrow{k_i}$ $2\,I.$	k_i [Iniţiator]
Creşterea	$I.+M \xrightarrow{k_c} I.$	$k_c[M]\,[I.]$
	$S.+M \xrightarrow{k_c} S.$	$k_c[M]\,[S.]$
Transferul	$S.+SH \xrightarrow{k_{tr}} S-H+S.$	$k_{tr}[SH]\,[S.]$
	$I.+SH \xrightarrow{k_{tr}} S.+I-H$	$k_{tr}[SH]\,[I.]$
Întreruperea prin combinare	$S.+S. \xrightarrow{k_{tc}} S-S$	$k_{tc}[S.]^2$
	$I.+I. \xrightarrow{k_{tc}} I-I$	$k_{tc}[I.]^2$
	$S.+I. \xrightarrow{k_c} I-S$	$k_{tc}[S.]\,[I.]$
Întreruperea prin disproporţionare	$S.+S. \xrightarrow{k_{td}} 2\,S-H$	$k_{td}[S.]^2$
	$I.+I. \xrightarrow{k_{td}} 2\,I-H$	$k_{td}[I.]^2$
	$S.+I. \xrightarrow{k_{td}} S-H+I-H$	$k_{td}[S.]\,[I.]$

Valoarea constantei care caracterizează viteza totală de întrerupere a creşterii (k_t) este dată de suma constantelor vitezelor reacţiilor de întrerupere prin combinare (k_{tc}) şi prin disproporţionare (k_{td}):

$$k_t = k_{tc} + k_d \cdot$$

Pentru a specifica fracţiunea corespunzătoare reacţiilor de întrerupere prin combinare faţă de întreruperea prin disproporţionare, autorii au considerat convenabilă introducerea unui parametru suplimentar r, astfel încît:

$$r = \frac{k_{td}}{k_{tc} + k_{td}} = \frac{k_{td}}{k_t} \cdot$$

În cazul cînd reacţiile de întrerupere decurg numai prin disproporţionare, $r=1$; dacă întreruperea se face prin combinarea radicalilor, $r=0$.

A. Chapiro [11] a studiat influenţa temperaturii asupra cineticii grefării catenelor primare de polietenă cu nitril acrilic sau metilmetacrilat şi a scos în evidenţă importanţa vitezei de difuzie a monomerului în produsul macromolecular primar. Autorul constată că prin creşterea temperaturii gradul de cristalinitate a polietenei scade, fapt care conduce la o creştere a gradului de umflare a acesteia în monomer şi implicit la o mărire a vitezei de reacţie. Reacţia decurge prin mecanismul radicalic, producîndu-se cu viteze constante pînă la grade de grefare suficient de ridicate; viteza ei este exprimată în orice moment de relaţia:

$$v = k_c\,[P.]\,[M]$$

în care:

[*P.*] — concentraţia în macroradicali;

[*M*] — concentraţia monomerului.

La temperaturi sub 80°C, grefarea are loc aproape exclusiv în regiunile amorfe ale polietenei, iar zonele cristaline persistă şi în produsul grefat; peste 95°C grefarea este omogenă în toată masa polietenei.

Autorul ajunge la concluzia că, pentru viteze ridicate de grefare, difuzia monomerului între catenele

produsului de grefat tinde să devină factorul determinant în cinetica procesului de grefare.

Studiind cinetica grefării polistirenului pe polietenă (iradierea cu o sursă de ^{60}Co), Y. Shimokawa şi K. Tomioka [13] ajung la concluzii asemănătoare, şi anume că viteza aparentă de grefare creşte cu temperatura şi este determinată de viteza de difuzie a monomerului.

III. Proprietăţile copolimerilor grefaţi

În urma procesului de sinteză a copolimerilor grefaţi se pot separa două fracţiuni complet deosebite sub aspectul proprietăţilor fizico-chimice. Una dintre fracţiuni este constituită dintr-un polimer liniar, omopolimer, solubil, a cărui greutate moleculară medie este corespunzătoare polimerului analog, obţinut în aceleaşi condiţii, în prezenţa unui iniţiator peroxidic oarecare ; cea de-a doua este constituită din copolimerul grefat. Prin fracţionarea îngrijită a amestecului de polimeri obţinuţi la astfel de copolimerizări se pot separa fracţiuni individuale cu greutăţi moleculare diferite, în baza cărora se pot trasa curbe de fracţionare [7] al căror aspect este indicat în figura 4.

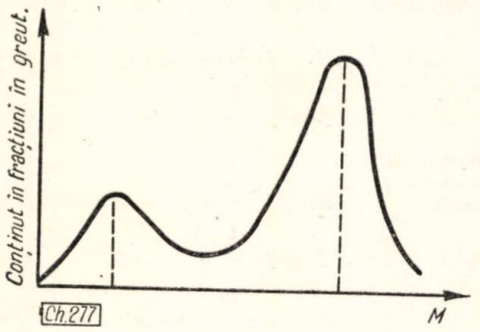


Fig. 4

În partea stîngă a curbei se caracterizează distribuţia omopolimerului, iar în dreapta compoziţia fracţiunilor copolimerilor grefaţi în amestecul de cercetat. Ramificarea copolimerilor grefaţi este confirmată şi de valorile diferite care se obţin la determinarea greutăţii moleculare prin metoda osmometrică şi metoda viscozimetrică.

Gradul de grefare se exprimă în funcţie de creşterea în greutate a polimerului primar, pe catena căruia se grefează lanţurile polimerului secundar. Dacă se notează cu P_0 greutatea iniţială a polimerului primar şi cu P greutatea produsului grefat după extragerea omopolimerului şi uscare, gradul de grefare poate fi exprimat cu ajutorul raportului $P\text{-}P_0/P_0$. Figura 5 reprezintă variaţia gradului de grefare a polipropenei izotactice cu nitril acrilic în funcţie de durata de iradiere la diferite temperaturi [12].

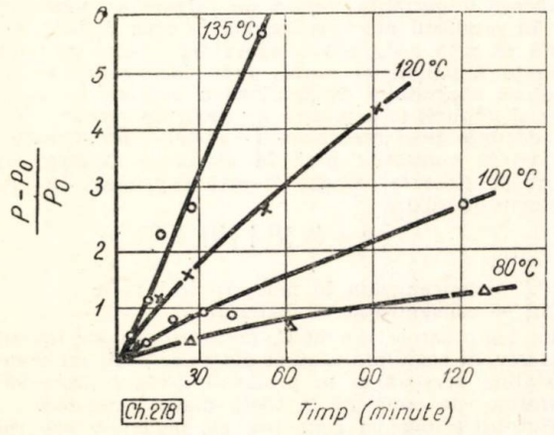


Fig. 5

Figura 6 reprezintă logaritmic gradul orar de grefare funcţie de temperatură, conform rezultatelor din figura 5.

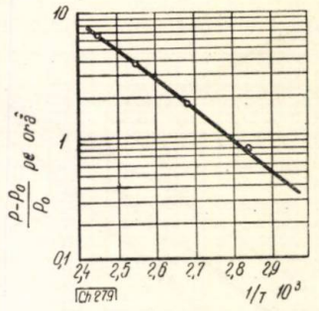


Fig. 6

A. Chapiro [11] defineşte gradul de grefare prin raportul P/P_0. Această mărime variază cu temperatura şi natura monomerului. În figura 7 se poate urmări creşterea gradului de grefare în funcţie de durata de încălzire şi natura monomerului.

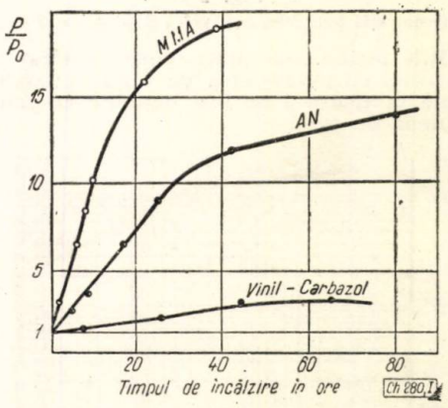


Fig. 7

În cercetările asupra grefării acetatului de vinil pe clorură de polivinil, R. A. Hayes [25] caracterizează formarea copolimerului grefat prin coeficientul f, a cărui valoare se obţine din raportul :

$$f = \frac{\text{Cantitatea de acetat de polivinil insolubilă în metanol}}{\text{Cantitatea de acetat de polivinil înainte de extracţia omopolimerului}}$$

J. G. Bevington şi colaboratorii săi au aplicat o metodă originală pentru determinarea numărului de ramificaţii şi a dimensiunilor acestora, folosind ^{14}C. Prin diferenţă între numărul de impulsuri pe minut ale produsului grefat şi ale omopolimerului, autorii au stabilit gradul de grefare [25].

H. U. Usmanov [4] a realizat o metodă pentru studierea gradului de polimerizare a ramificaţiilor copolimerilor nitrilului poliacrilic cu celuloza. Metoda constă în hidroliza totală cu o soluţie acidă de 72% a lanţurilor celulozice ale copolimerului şi determinarea viscozimetrică a gradului de polimerizare a catenelor de nitril poliacrilic. Prin cercetări preliminare s-a dovedit că tratarea cu acid sulfuric nu conduce la modificarea nitrilului poliacrilic.

O metodă asemănătoare a fost aplicată şi de S. Kimura şi M. Imoto [26].

Ideea sintezei copolimerilor grefaţi a pornit de la necesitatea obţinerii unor polimeri înalţi cu proprie-

tăți deosebite, care eventual să cumuleze, să combine proprietățile polimerilor individuali. De regulă, copolimerii grefați se caracterizează printr-o solubilitate mai redusă decît cea a polimerilor individuali și o puternică ramificație a macromoleculelor. Astfel, copolimerii grefați ai polistirenului nu se dizolvă într-un număr mare de solvenți (clorbenzen, benzen, metanol, dicloretan etc.), chiar la temperatura de fierbere și la durate de 24—36 h. În unii solvenți (cloroform, dimetilformamidă, acizi) se constată o umflare limitată [6].

Kozlov și alții explică scăderea solubilității prin efectele de ecranare care apar în cazul copolimerilor grefat cu nitril poliacrilic este insolubil atît în soluție de legături transversale între catenele liniare, obținerea copolimerilor grefați fiind în unele cazuri însoțită și de o oarecare reticulare.

Grefarea macromoleculelor naturale conduce, de asemenea, la pierderea solubilității, fapt verificat atît în cazul mătăsii naturale cît și al celulozei, care nu se mai dizolvă în soluție cuproamoniacală. Celofanul grefat cu nitril poliacrilic este insolubil atît în so'uție cuproamoniacală cît și în dimetilformamidă. În cazul cînd există un solvent pentru ambii polimeri liniari, copolimerul grefat își păstrează solubilitatea. Acest lucru a fost constatat de către H. Kamogawa și T. Sakiya [27] în cazul copolimerului grefat de celuloză și poliacrilamidă. Faptul că celuloza grefată se dizolvă complet pare să excludă în acest caz formarea de punți transversale, reticularea.

N. Geacintov și colaboratorii [24] au determinat izotermele de sorbție a vaporilor de apă pentru celofan și celofan grefat. La presiuni de vapori coborîte, sorbția apei a fost asemănătoare în ambele cazuri, ca și cum s-ar fi raportat fenomenul numai la conținutul de celuloză ; produsul grefat absoarbe o cantitate mai mare de apă la o presiune de vapori mai ridicată, ceea ce sugerează ideea scăderii cristalinității în cursul procesului de grefare.

Studierea cu metode optice a polimerilor grefați ai polietenei a condus pe A. Chapiro la următoarele constatări :

a) Grefarea peliculelor de polietenă la o temperatură de peste 95°C conduce la un copolimer grefat complet amorf.

b) Peliculele grefate la 80°C și sub această temperatură păstrează un anumit grad de cristalinitate.

c) Pentru o temperatură de grefare dată, gradul de cristalinitate descrește cu gradul de grefare [11].

Grefarea polimerilor permite creșterea capacității de absorbție a apei (de exemplu, grefarea lanțurilor polietilenoxidice pe polietilentereftalat).

Capacitatea de colorare a polimerilor destinați fibrelor sintetice poate fi de asemenea îmbunătățită prin grefarea de lanțuri ale unor polimeri hidrofili.

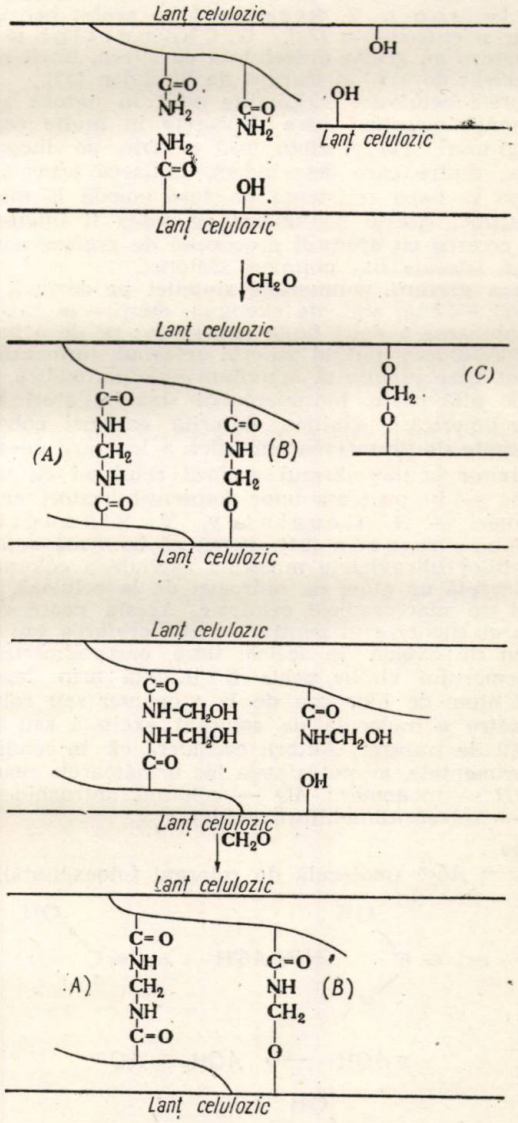
Creșterea proprietăților adezive ale suprafețelor produselor macromoleculare chimic inerte — ca de exemplu cele pe bază de politetrafluoretenă — devine posibilă datorită grefării lanțurilor de acetat de polivinil pe catenele acestui polimer.

Prin grefare se obțin schimbări ale termostabilității, precum și ale altor proprietăți termice. În cazul dispunerii catenelor laterale la distanțe mai mari se constată numai o scădere puțin însemnată a temperaturii de fuziune (la poliamide grefate cu polioxietenă) ; în schimb, are loc o creștere însemnată a elasticității și a stabilității la congelare.

Polistirenul grefat prezintă proprietăți mecanice superioare celor ale polimerului nemodificat ; acestea se referă la rezilință și duritate [28]. În cazul copolimerilor de poliizobutenă și polistiren, natura radicalică a procesului de grefare determină apariția unor structuri ramificate cu posibilități mari de reticulare. Această reticulare, împreună cu prezența unei slabe cristalinități caracteristice poliizobutenei, are efecte asemănătoare cu cele ale agenților de vulcanizare și determină proprietăți mecanice speciale.

Interesante caracteristici fizico-chimice se constată și în cazul copolimerilor celulozici grefați cu monomeri vinilici. Printre aceste proprietăți se numără creșterea lungimii de rupere și a rezistenței la abraziune.

H. Kamogawa și T. Sakiya [27] s-au ocupat de metilolarea copolimerului grefat pe bază de celuloză și poliacrilamidă, folosind diferite produse capabile să intre în reacție cu grupele : —CO—NH_2 sau —CO—NH—CH_2—OH ale celulozei grefate ; de asemenea, ei au urmărit rezistența la îndoire și variația dimensiunilor în urma unor astfel de tratamente. O creștere importantă a rezistenței bumbacului grefat s-a obținut la tratarea produsului cu formaldehidă. Mecanismele probabile ale reacțiilor care au loc în urma unui astfel de tratament sînt următoarele :



Cauza efectelor de încreștire constă în formarea celor trei tipuri de ramificații (*A*, *B*, *C*), deși pot fi luate în considerație și alte ramificații, ca de exemplu : —CH_2—CH_2—OCH_2—.

Produșilor rezultați în urma tratamentelor cu clorhidrat de hexametilendiamină, dimetilol-etilenuree, dimetilol-uree, dimetiloladipamidă, trimetilolmelamină, etilen-uree, adipamidă și glicerină li se poate atribui formarea unor punți de legătură asemănătoare între două lanțuri de polimer grefat, între o macromoleculă de celuloză și un polimer grefat sau între

două lanțuri celulozice. Se remarcă în special punțile cu dimensiuni mari, cum sînt cele formate de adipamidă și hexametilendiamină, cu eficacitate remarcabilă în ceea ce privește rezistența la îndoire [27].

IV. Obținerea copolimerilor grefați ai celulozei *

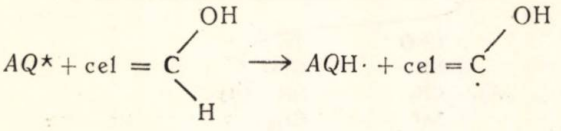
În literatura de specialitate există deocamdată puține lucrări privitoare la sinteza de copolimeri grefați pe catene de celuloză sau alte polizaharide. Astfel, S. Kimura și M. Imoto au grefat nitril poliacrilic pe amidon [26], H. Kamogawa și T. Sakiya au grefat poliacrilamidă pe bumbac [27], H. U. Usmanov a grefat diferiți monomeri vinilici pe celuloză de bumbac [4], N. Geacintov, N. Stannett și W. Abrahamson [24] s-au ocupat de grefarea monomerilor vinilici pe celuloză prin fotoinițiere; E. Gleason și V. Stannett au grefat benzilceluloza și etilceluloza [32], G. Champetier și colaboratorii au grefat alilceluloza cu stiren, nitril acrilic, acetat de vinil și clorură de viniliden [23].

Fibrele celulozice răspîndite mult în natură au o rezistență mecanică care depășește în multe cazuri 40 kgf/mm²; ele prezintă însă o serie de inconveniente, dintre care desprindem umflarea apreciabilă în apă și slaba rezistență în stare umedă la microorganisme. Aceste neajunsuri ar putea fi înlăturate prin crearea cu ajutorul procesului de grefare a unor catene laterale din polimeri sintetici.

Ideea grefării polimerilor sintetici pe derivați celulozici — cum sînt, de exemplu, eterii — se bazează pe îmbinarea a două fapte cunoscute: pe de o parte, eterii celulozici, putînd absorbi oxigenul, formează un produs care manifestă activitate hidroperoxidică, iar, pe de altă parte, hidroperoxizii sînt inițiatori buni ai polimerizării vinilice, datorită energiei coborîte necesitate de desfacerea omolitică a legăturii O—O.

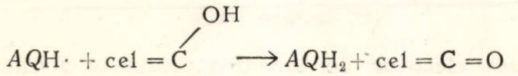
Privitor la mecanismul grefării celulozei cu nitril acrilic — în prezența unor fotosensibilizatori antrachinonici — N. Geacintov, V. Stannett și W. Abrahamson [24] afirmă că în urma acțiunii radiațiilor ultraviolete molecula excitată a colorantului acceptă un atom de hidrogen de la celuloză, formînd un macroradical celulozic. Acesta poate reacționa cu monomerul pentru a iniția grefarea sau este oxidat de oxigen. În același timp, omopolimerizarea monomerului vinilic poate fi inițiată prin legarea unui atom de hidrogen de la monomer sau solvent de către o moleculă de colorant excitată sau prin reacții de transfer. Autorii consideră că, în condițiile experimentate, ar putea avea loc următoarele reacții: (*MH* — monomer; *AQ* — colorant antrachinonic; *SH* — solvent-dimetilformamidă).

$$AQ \xrightarrow{h\nu} AQ^{*} \text{ (moleculă de colorant fotoexcitată)} \quad (1)$$

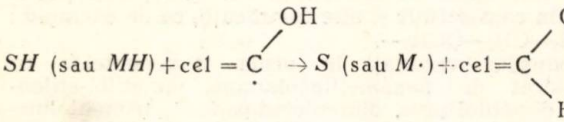


$$AQ^{*} + \text{cel} = \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \longrightarrow AQH\cdot + \text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} \quad (2)$$

$$2\,AQH\cdot \longrightarrow AQH_2 + AQ \quad (3)$$

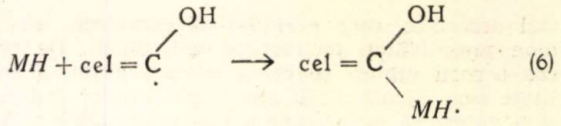


$$AQH\cdot + \text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} \longrightarrow AQH_2 + \text{cel} = C = O \quad (4)$$



$$SH \text{ (sau } MH) + \text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} \rightarrow S \text{ (sau } M\cdot) + \text{cel} = \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \quad (5)$$

* Această parte a fost comunicată în ședința plenară din 4 iunie 1961 a institutului de chimie „P. Poni", Filiala Iași a Acad. R.P.R.



$$MH + \text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} \longrightarrow \text{cel} = \underset{\displaystyle MH\cdot}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \quad (6)$$

$$AQ^{*} + MH \longrightarrow AQH\cdot + M\cdot \quad (7)$$

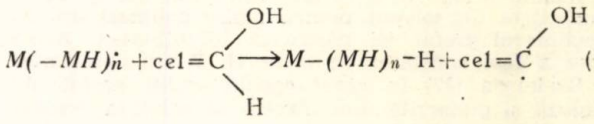
$$AQ^{*} + SH \longrightarrow AQH\cdot + S\cdot \quad (8)$$

$$M\cdot + MH \longrightarrow M{-}MH\cdot \xrightarrow{MH} M(-MH)\dot{n} \quad (9)$$

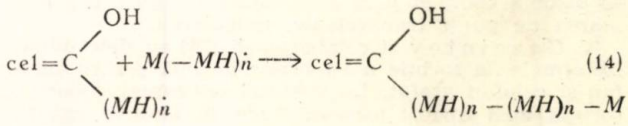
$$M(-MH)\dot{n} + AQ \longrightarrow M(-MH)_n - AQ\cdot \quad (10)$$

$$M(-MH)\dot{n} + SH \longrightarrow M(-MH)_n - H + S\cdot \quad (11)$$

$$M(-MH)\dot{n} + S\cdot \longrightarrow M(-MH)_n S \quad (12)$$



$$M(-MH)\dot{n} + \text{cel} = \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \longrightarrow M{-}(MH)_n{-}H + \text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} \quad (13)$$

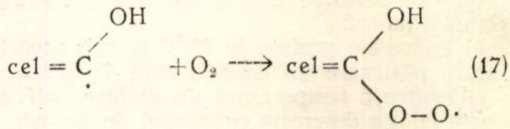


$$\text{cel} = \underset{\displaystyle (MH)\dot{n}}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} + M(-MH)\dot{n} \longrightarrow \text{cel} = \underset{\displaystyle (MH)_n - (MH)_n - M}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \quad (14)$$

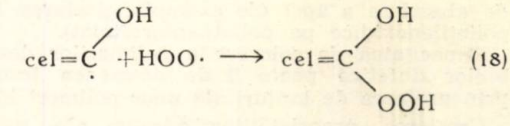
În prezența oxigenului apar o serie de reacții secundare pe care autorii citați le prezintă astfel:

$$AQH\cdot + O_2 \longrightarrow HOO\cdot + AQ \quad (15)$$

$$AQH_2 + O_2 \longrightarrow HOO\cdot + AQH\cdot \quad (16)$$



$$\text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} + O_2 \longrightarrow \text{cel} = \underset{\displaystyle O{-}O\cdot}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \quad (17)$$



$$\text{cel} = \overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{C}} + HOO\cdot \longrightarrow \text{cel} = \underset{\displaystyle OOH}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{/}{\underset{\backslash}{C}}}} \quad (18)$$

Grefarea este inițiată, conform acestei scheme, de reacția (2), urmată de reacția (6). Omopolimerizarea ar putea avea loc pe calea reacțiilor (5) și (7). Reacția (7) pare să aibă un rol important, deoarece cantități apreciabile de omopolimer apar chiar în prezența solventului — dimetilformamidă (*DMF*).

Rezultatele experimentale confirmă faptul că în stadiile inițiale ale iradierii grefarea în prezența aerului decurge mai încet decît în vid, pe cînd în stadiile ulterioare grefarea în aceleași condiții se desfășoară cu o viteză mult mai mare în aer. Explicația constă în faptul că în primele stadii grefarea este inhibată de prezența oxigenului — reacțiile (17) și (18) — consumat ulterior în reacțiile (15) și (17), prin care se regenerează colorantul și se pot crea mai multe centre de formare a catenelor laterale. În cursul întregii perioade de iradiere, omopolimerizarea are loc cu o viteză mai mare în aer decît în vid.

Folosind drept inițiator de grefare $(NO_3)_5CeNH_4$, H. Kamogawa și T. Sakiya [27] propun următorul mecanism de grefare a acrilamidei pe macro-

molecula celulozei (mecanism în care M reprezintă monomerul, X un ion negativ, de exemplu OH^-, NO_3^- sau o moleculă de apă):

$$\left[Ce^{IV}X_6\right] + cel{=}C{-}H \rightleftarrows complex \xrightarrow{k_i}$$

$$cel{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot + Ce^{III} + H^+$$

$$cel{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot + M \longrightarrow cel{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\xrightarrow{k_c} \text{polimer grefat}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad M\cdot$$

În acest caz se remarcă influența deosebită a naturii acidului, respectiv a *p*H-ului la care are loc procesul, asupra cantității de poliacrilamidă grefată. Într-un sistem redox constituit din azotat ceric și 3-clor-1-propanol s-a constatat că viteza de polimerizare este independentă de concentrația în Ce^{IV}; acest lucru permite să se presupună că reacția de întrerupere a creșterii macroradicalilor ($R\cdot$) are loc conform schemei:

$$R\cdot + \left[Ce^{IV}X_6\right] \xrightarrow{k_t} \text{polimer inactiv} + Ce^{III} + H^+$$

Deoarece întreruperea creșterii macroradicalilor prin recombinarea lor este întrucîtva limitată, în cazul polimerilor grefați, de mobilitatea lor redusă, explicația acestui fenomen se bazează pe presupunerea că întreruperea creșterii fiecărui radical (constituit de sarea cerică și celuloză) este accelerată de prezența oxigenului atmosferic. De altfel, la o concentrație joasă de ioni cerici, efectul oxigenului asupra reacției de întrerupere a creșterii este mai mare, ceea ce provoacă o scădere a cantității de polimer grefat.

Obținînd copolimeri grefați de nitril poliacrilic pe amidon în prezența sărurilor cerice, S. Kimura și M. Imoto [26] consideră că monomerul (nitrilul acrilic) formează complecși cu sarea cerică; acești complecși sînt capabili de a se disproporționa, dînd radicali liberi. Notînd cu M monomerul, cu S molecula de amidon (Starch), cu R radicalii liberi și cu C_1, C_{11}... etc. complecșii cerici, ei propun următorul mecanism de inițiere a grefării:

$$Ce^{4+} + M \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C_1 \xrightarrow{k_1} R\cdot$$

$$C_1 + M \overset{k_{11}}{\rightleftarrows} C_{11} \xrightarrow{k_{11}} R\cdot$$

$$C_1 + S \overset{k_{12}}{\rightleftarrows} C_{12} \xrightarrow{k_{12}} R\cdot$$

$$Ce^{4+} + S \overset{k_2}{\rightleftarrows} C_2 \xrightarrow{k_2} R\cdot$$

$$C_2 + M \overset{k_{21}}{\rightleftarrows} C_{12} \xrightarrow{k_{21}} R\cdot$$

$$C_2 + S \overset{k_{22}}{\rightleftarrows} C_{22} \xrightarrow{k_{22}} R\cdot$$

Prin intermediul radicalilor liberi astfel formați au loc reacții de creștere și de întrerupere:

$$R\cdot + M \xrightarrow{k_c} R\cdot$$

$$R\cdot + Ce \xrightarrow{4+k_t} \text{polimer inactiv}$$

Au fost obținuți, de asemenea, copolimeri grefați cu catena principală celulozică și catene laterale proteice. Acești produși au fost sintetizați în scopul unor studii imunologice; ei prezintă real interes și pentru chimia produselor macromoleculare, deoarece constituie o combinație între un polimer globular — proteina — și un polimer liniar — celuloza. Legarea acestor doi polimeri devine posibilă dacă se obține azida celulozei, care ulterior poate reacționa cu grupele aminice proteice, conducînd la formarea de legături peptidice:

$$\text{Celuloza} \xrightarrow[\substack{\text{reactiv}\\ Cu{-}NH_3}]{KMnO_4} Cel{-}COOH \text{ (oxiceluloză)} \xrightarrow[CH_3OH]{HCl} Cel{-}COOCH_3$$

(esterul metilic al oxicelulozei)

$$\downarrow N_2H_4$$

$$Cel{-}CONH{-}NH_2 \text{ (hidrazida oxicelulozei)} \xleftarrow{NaNO_2} Cel{-}CON_3 \text{ (azida oxicelulozei)}$$

$$Cel{-}CON_3 + H_2N{-}\text{proteină} \rightarrow Cel{-}CO{-}NH{-}\text{proteină}.$$

În funcție de concentrația ambilor componenți în amestecul de reacție, se poate grefa un număr mai mare de macromolecule proteice pe lanțurile celulozice, după cum există și posibilitatea obținerii catenelor laterale celulozice pe lanțuri proteice. În acest caz se obțin produse de obicei insolubile, datorită structurii lor reticulare.

Prin metoda descrisă, plecînd de la azida respectivă, au fost obținute produse analoge din guma arabică și proteină.

Pentru a realiza produși celulozici cu proprietăți determinate, autorii prezentului articol au grefat nitril poliacrilic pe unii derivați celulozici, ca de exemplu carboximetilceluloză (CMC) cu $\gamma = 0{,}9$, folosind pentru inițierea reacțiilor energie produsă de raze ultraviolete, unde ultrasonore, raze X etc.

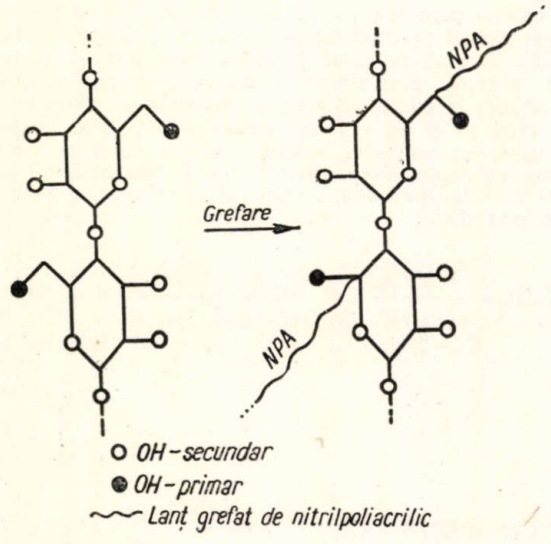
De altfel, privitor la grefarea CMC, nu este cunoscută din literatură decît lucrarea lui Z. A. Rogovin și colaboratorilor [33], care au obținut copolimeri grefați ai CMC și polienantamidă prin copolicondensarea esterului metilic al acidului aminoenantic cu esterul metilic al CMC sau a amidei CMC cu esterul metilic al acidului aminoenantic.

În scopul obținerii unor derivați celulozici grefați, CMC sub formă de pelicule cu grosime de 30—40 μ a fost introdusă în soluții apoase slab acide, conținînd monomerul și o sare cerică. Polimerizarea monomerului pe catenele CMC a fost realizată sub acțiunea surselor de energie menționate.

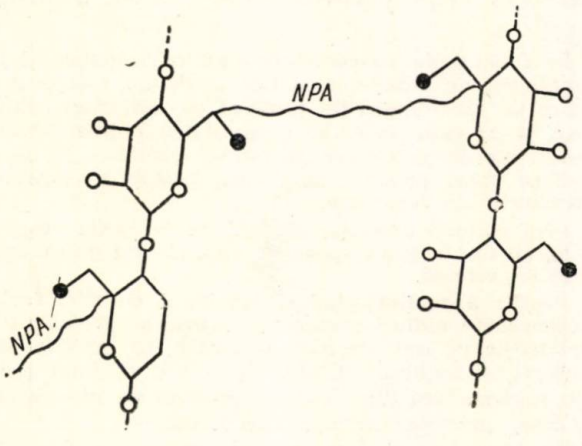
Ca și nitrarea, acetilarea, formarea eterilor celulozici sau xantați, grefarea celulozei și a derivaților săi prezintă un caracter topochimic. Acest caracter privește nu numai celuloza și derivații săi, ci și un număr foarte mare de reacții din chimia macromoleculară. Exemple de reacții cu caracter topochimic

întîlnim la derivaţii polivinilici, în cazul saponificării acetatului de polivinil pentru obţinerea alcoolului polivinilic, sau la formarea acetalilor polivinilici ; acelaşi aspect îl prezintă reticularea macromoleculelor liniare în cazul vulcanizării cauciucului cu sulf sau cu alţi agenţi.

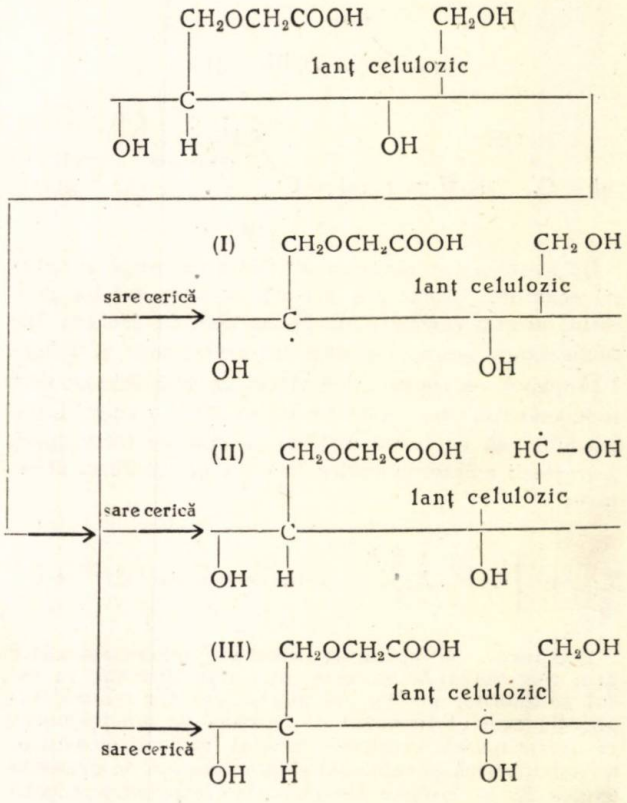
Reprezentarea caracterului topochimic al reacţiilor de grefare a derivaţilor celulozici rezultă din schema :



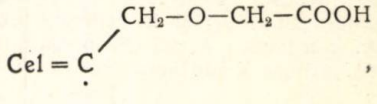
În cazul reticulării :



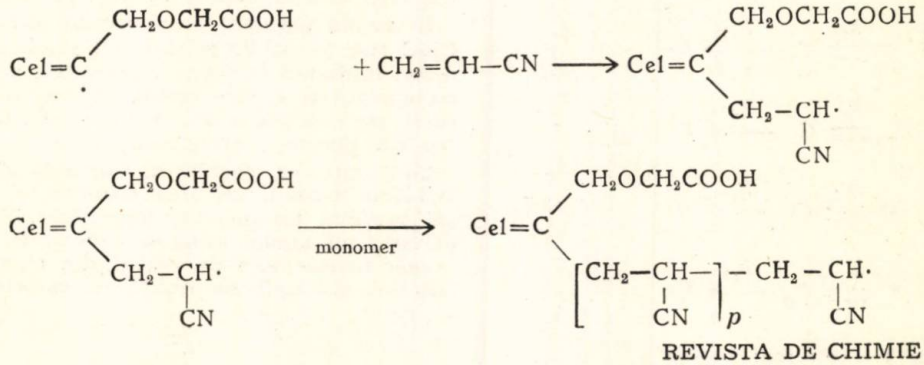
Fără îndoială că mecanismul reacţiei de grefare a polimerului acrilic pe derivatul celulozic poate fi imaginat cu suficiente dificultăţi, dată fiind reactivitatea diferită a grupelor funcţionale din unităţile celo-glucane, posibilitatea grefării directe la atomii de carbon 2, 3 şi 5 şi influenţa factorilor experimentali capabili să dirijeze reacţia într-un sens sau altul. În aceste condiţii, ar exista următoarele posibilităţi de formare a copolimerului grefat :

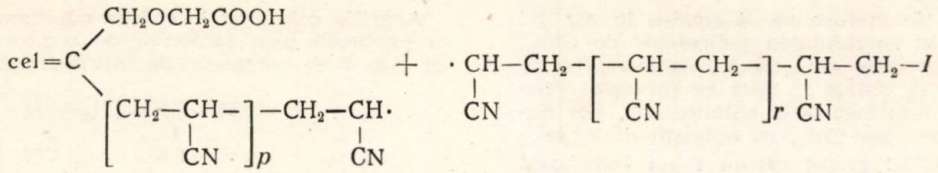


Macroradicalii *I*, *II* sau *III* sînt capabili, în cîmp ultrasonor, să iniţieze polimerizarea nitrilului acrilic. Reprezentînd într-o formă mai accesibilă unul dintre ei :

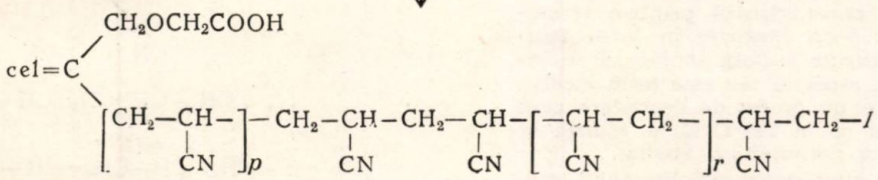


considerăm că reacţiile care conduc la grefare ar avea următoarea succesiune (ţinînd seamă că paralel are loc şi formarea omopolimerului) :



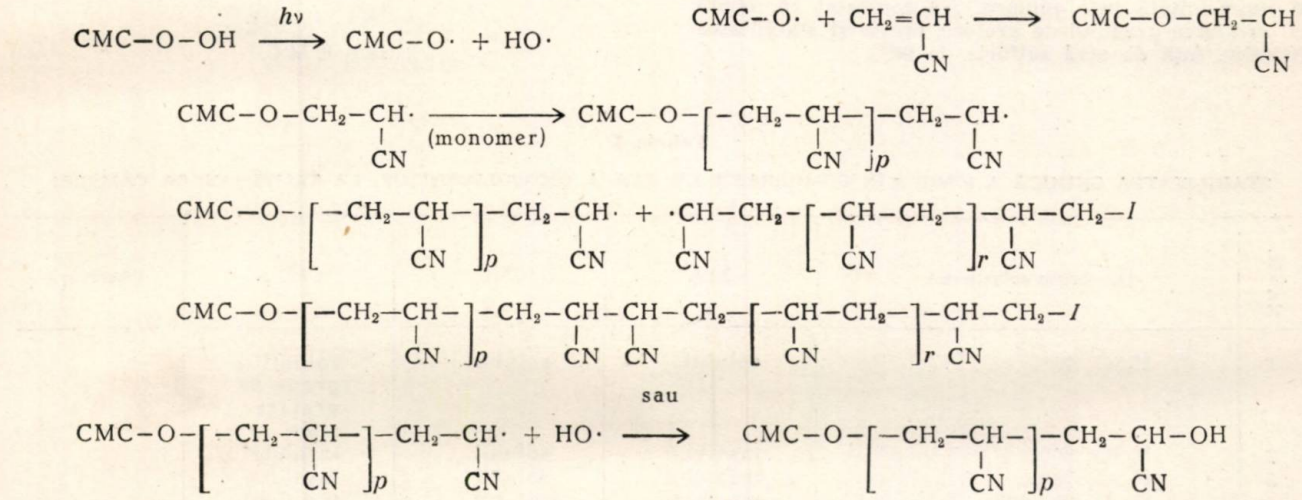


(macroradicalul omopolimerului)
I-rest de iniţiator



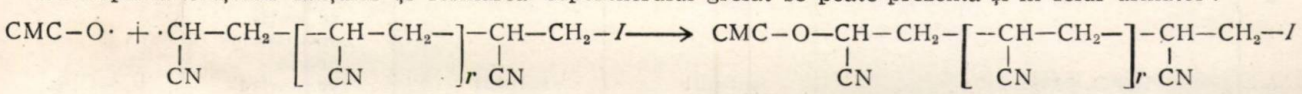
(copolimer grefat)

Desigur că întreruperea creşterii macroradicalilor ar putea avea loc şi pe alte căi decît aceea a combinării macroradicalilor celulozei şi omopolimerului. În cazul grefării CMC în prezenţa aerului şi a luminii ultraviolete este posibil ca mecanismul să se desfăşoare prin formarea punţilor peroxidice :

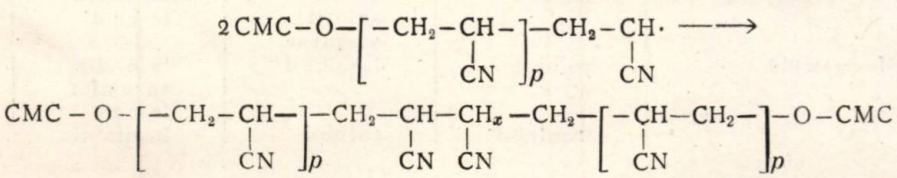


sau

Întreruperea creşterii lanţului şi formarea copolimerului grefat se poate prezenta şi în felul următor :

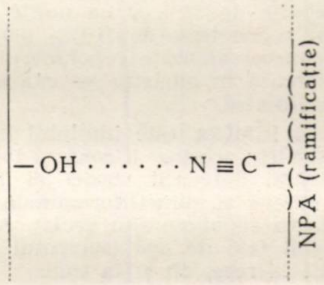


În cazul cînd grefarea se conduce în soluţii — mediu în care mobilitatea macroradicalilor este cu mult mai mare — nu este exclus ca prin combinarea a doi macroradicali să se formeze şi produse cu structuri reticulare :



(produs reticulat)

Se pare că, în afară de grefări şi reticulări, asistăm la interacţiuni ale diferitelor grupe funcţionale ale lanţurilor macromoleculare (catene primare şi ramificaţii), care le micşorează mobilitatea ; aceasta se traduce în structura şi proprietăţile copolimerului grefat. De exemplu, există posibilitatea refacerii legăturii de hidrogen, de această dată prin participarea hidroxililor şi grupărilor nitrilice :



Dacă procesul de grefare va fi condus în așa fel încît micșorîndu-se solubilitatea peliculelor de CMC, să fie realizate produse care să-și mențină proprietățile elastice și să cîștige în ceea ce privește rezistența față de acțiuni mecanice, chimice etc., vor putea fi obținute produse utile, cu aplicații multiple.

Copolimerul CMC grefat căruia i s-a îndepărtat omopolimerul prin spălări cu dimetilformamidă la temperatura ordinară se prezintă sub forma unui produs casant, mai puțin transparent decît pelicula inițială de CMC. El se caracterizează printr-o termostabilitate pronunțată. Prin încălzire în jurul temperaturii de 170°C, pelicula grefată începe să se îngălbenească ; la 210°C, aspectul său este brun închis ; peste 220°C se produce un proces de degradare care se accentuează, pentru ca la 245°C să se ajungă la completa carbonizare a materialului studiat.

În ceea ce privește stabilitatea copolimerului grefat față de acizi, baze și diverși solvenți, tabela 1 cuprinde cîteva date din care se desprinde faptul că produsul grefat obținut este stabil față de soluții concentrate de acid sulfuric (pînă la 80% H_2SO_4) ; în acid sulfuric de 96% se obțin soluții vîscoase de carboximetilceluloză grefată, din care aceasta poate fi reprecipitată prin diluare. S-a constatat că, odată cu creșterea gradului de grefare, crește și stabilitatea [CMC]g, față de acid sulfuric de 96%.

Apariția coloratiei în soluția cuproamoniacală poate fi explicată prin formarea de complecși cu cationii de cupru — complecși de forma I sau II :

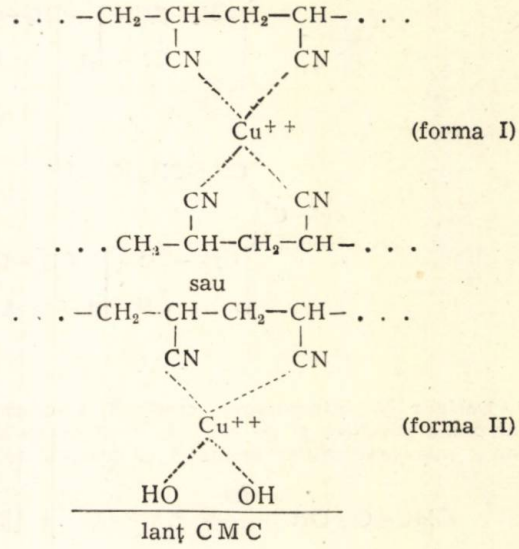


Tabela 1

STABILITATEA CHIMICĂ A [CMC] g ÎN COMPARAȚIE CU CEA A OMOPOLIMERILOR, LA TEMPERATURA CAMEREI

Nr. crt.	Denumirea solventului	NPA	CMC	CMC g.	Observații
1	H_2SO_4 96%	solubil	solubil	solubil la grade de grefare mici	
2	H_2SO_4 80%	insolubil	solubil	insolubil	
3	H_2SO_4 70%	insolubil	solubil	insolubil	
4	H_2SO_4 20—60%	insolubil	solubil	insolubil	
5	HCl 37%	solubil	solubil	solubil, nu se obțin soluții vîscoase	
6	H_3PO_4 90%	solubil	solubil	se umflă	[CMC] g.
7	H_3PO_4 80%	solubil	insolubil	se umflă	și NPA
8	H_3PO_4 58%	insolubil	insolubil	insolubil	se colorează în
9	NaOH 40%	insolubil	solubil	insolubil	roșu
10	Carbonat de etilenă 90%	solubil	solubil soluții vîscoase	se umflă la cald	
11	Dimetil-formamidă	solubil	insolubil	insolubil se umflă la cald	
12	Apă	insolubil	solubil	insolubil	

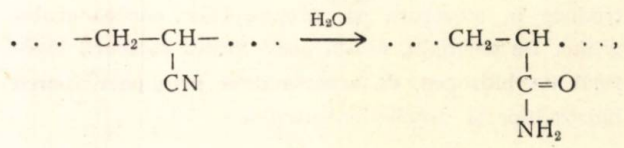
Polimerul grefat se dizolvă în acid clorhidric de 37% fără a se obține soluții vîscoase, este insolubil în acidul fosforic de 58% și se umflă sub acțiunea soluțiilor mai concentrate de H_3PO_4 (80—90%).

În soluții cuproamoniacale copolimerul nu se dizolvă, ci se colorează în albastru — culoare care trece la roșu în mediu acid.

De asemenea [CMC]g este insolubil în soluții concentrate de NaOH ; acestea îi conferă însă o coloratie roșie persistentă. Solvenții clasici ai NPA — carbonatul de etilenă și dimetilformamida — provoacă la cald umflarea copolimerului grefat. Acesta este de asemenea stabil față de apă (solventul carboximetilcelulozei), atît la rece, cît și la cald.

Culoarea roșie din mediul acid poate fi produsă prin reducerea cuprului bivalent.

Ca și în cazul omopolimerului (nitrilul poliacrilic), sub acțiunea acizilor are loc saponificarea grupelor nitrilice în amidice :



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Un procedeu recent pus la punct pentru obținerea polistiren-litiului deschide noi perspective pentru prepararea de derivați organometalici sau de polimeri organici conținînd numeroase grupări funcționale, ca : amide, carboxilice, cetone, esteri, epoxizi, nitrili etc. Polistiren-litiul se obține prin acțiunea butil-litiului asupra polimerilor sau copolimerilor bromstirenului, folosindu-se ca solvent tetrahidrofuranul anhidru sau un amestec de benzen și eter. Din această reacție se obține un lanț liniar, care printr-o reacție Wurtz-Fitting între bromura de fenil și fenil-litiu duce la produși cu legături transversale. Formarea de legături transversale poate fi evitată dacă se urmărește obținerea de polimeri solubili, prin introducerea cu precauție a soluției de polimer într-o soluție concentrată de butil-litiu. Dacă se inversează ordinea de adăugare a reactanților, se obține un polimer ramificat, pornindu-se de la meta- sau parabromstiren. Dacă se pornește de la ortobromstiren se obțin polimeri liniari.

Polimerii de polistiren-litiu pot fi conservați în soluție sau sub formă precipitată, servind ca materie primă pentru o serie de reacții noi care își vor găsi într-un viitor apropiat o serie de aplicații industriale interesante. Astfel, ca exemplu, polimerul ortostiren-litiu reacționează cu clorurile de staniu trisubstituite, formînd compuși organostanici solubili.

★

Fabricarea directă a acidului acetic din hidrocarburi fără izolarea produșilor intermediari devine o realitate industrială. În momentul de față există două variante ale acestui nou procedeu, și anume una care pornește de la hidrocarburi pure, ca de exemplu de la butan, și a doua, mai avantajoasă, care permite folosirea unui amestec de hidrocarburi cu randamente îndeajuns de ridicate pentru ca procedeul să fie economic.

La nivel de pilot, asemenea instalații au funcționat o vreme destul de îndelungată în condiții de automatizare totală, permițînd să se tragă concluzii asupra condițiilor de coroziune la care sînt supuse instalațiile și cu privire la influența condițiilor de lucru asupra calității produselor obținute. Pe baza rezultatelor satisfăcătoare obținute în instalația pilot, s-a hotărît construirea unei instalații industriale. Procedeul pus astfel la punct permite obținerea unui acid acetic corespunzător tuturor consumatorilor industriali și chiar a unui acid acetic alimentar. În paralel cu acidul acetic, prin acest procedeu se obțin și mici cantități de acid formic, acid propionic și acid succinic.

★

Rășinile fenolice utilizate industrial de peste șase decenii dețin totuși un domeniu limitat de utilizare, datorită lipsei de flexibilitate și colorației închise a produselor presate. Cercetările efectuate în ultimul timp au permis însă eliminarea acestor deficiențe. Astfel, prin folosirea la condensare a unor derivați alchilați ai fenolului, se împiedică aptitudinea de formare a legăturilor de hidrogen în rășină, obținîndu-se polimeri care se comportă ca și cum ar fi plastifiați. Printre aceștia, rezultate bune au dat izopropilfenolul, ciclopropilfenolul și fenilfenolul. Prepararea rășinilor cu ajutorul fenolilor substituiți constă în tratarea acestora cu formaldehidă 37%, folosind etilendiamina drept catalizator. Raportul formaldehidă : fenol substituit este de aproximativ 1 : 1,5. Aceste rășini pot fi folosite la impregnarea hîrtiei sau a țesăturilor în fabricarea produselor stratificate.

O altă metodă de plastifiere a rășinilor fenolice constă în tratarea acestora cu un cauciuc sintetic de tipul butadienă-nitrilacrilic, cauciucul încorporîndu-se în rășină printr-o reacție chimică care nu poate avea loc dacă aceasta păstrează un grup metilol în poziția orto- față de oxidul fenolului. Cantitatea de cauciuc nitrilic folosit pentru plastifiere depinde de proporția formaldehidă-fenol folosită în prepararea rășinii fenolice. Astfel, pentru o proporție formaldehidă-fenol 1 : 1 se obține o rășină bine plastifiată prin folosirea de cauciuc nitril în proporție de 8,5% față de rășină. Plastifierea astfel rezultată este permanentă. O a treia cale de obținere de rășini fenolice flexibile constă în folosirea la prepararea acestora de polimetilen-polifenoli. În acest caz plastifierea se datorește faptului că nucleele fenolice se găsesc separate prin grupe alchilice lungi. Deși această metodă, spre deosebire de primele două, nu are perspective de industrializare imediată, pentru că materia primă este costisitoare, ea nu este lipsită de interes, mai ales în cazul posibilității obținerii în condiții avantajoase a polifenolilor.

★

Recent au fost publicate detalii suplimentare în legătură cu noul procedeu pentru fabricarea nitrilului acrilic într-o singură fază folosind ca materii prime propilena, aerul și amoniacul. Procedeul este realizat la nivel industrial. Drept catalizator se folosește molibdenul depus pe un suport, care este menținut în suspensie într-un strat staționar de curentul de gaze în amestec. Durata de contact este de cîteva secunde, temperatura de lucru sub 500°C, iar presiunea 3 at. Amoniacul folosit ca materie primă este anhidru, iar în ceea ce privește propilena, concentrația acesteia poate varia între 40 și 90%, fapt care permite folosirea unei propilene brute conținînd și hidrocarburi superioare. Ca subprodus în acest procedeu se obțin cantități importante de acid cianhidric și nitril acetic. La ieșirea din reactor, amestecul de gaze este supus unor procese de separare, din care propilena nereacționată este reciclată. Nitrilul

acrilic și nitrilul acetic sînt separați și purificați prin distilare. Procedeul descris necesită o foarte mică cantitate de apă, iar căldura degajată este folosită pentru obținerea aburului necesar întregii instalații. Din proces nu rezultă ape reziduale care să necesite epurări.

★

La o instalație de negru de fum care se află în curs de construcție și care va dispune de o capacitate de producție de 25 000 t/an, folosind ca materie primă un amestec de hidrocarburi aromatice lichide, s-a preconizat un interesant sistem de separare a particulelor de negru de fum rezultat din furnale, astfel încît să se evite orice posibilitate de răspîndire a acestuia în atmosferă. Gazele care rezultă din furnale sînt canalizate, la capacitatea instalației, în opt cicloane primare de mari proporții, așezate la o înălțime de 15 m deasupra solului. În aceste cicloane gazele sînt obligate să parcurgă o mișcare turbionară, depunînd astfel aproximativ 85% din conținutul lor în particule de carbon. Restul de 15% se reține printr-un sistem de filtrare alcătuit dintr-un mare număr de saci confecționați din fibre de sticlă. Fiecare sac are un diametru de 14 cm și o lungime de 3 m. Sacii sînt montați în două camere de filtrare construite din tablă de oțel și închise ermetic. Pereții exteriori ai acestor camere sînt izolați termic. Fiecare cameră este subîmpărțită în mai multe compartimente, fiecare compartiment deținînd cîteva sute de saci și putînd funcționa independent și alternativ. Sacii sînt suspendați vertical cu ajutorul unui mecanism vibrator, sînt deschiși la partea inferioară și închiși la partea superioară. În partea inferioară, fiecare sac este fixat pe loc cu ajutorul unor inele. Curentul de gaze care iese din cicloane este forțat să treacă prin acești saci filtranți, care rețin toate particulele de carbon — inclusiv cele mai mici de un micron — lăsînd să treacă prin porii săi numai gazul purificat. La fiecare sfert de oră, prin oprirea curentului de gaze la cîte un compartiment și prin scuturarea sacilor datorită sistemului vibrator de prindere a lor, întregul conținut al acestora este colectat la partea inferioară a compartimentului și evacuat prin instalații etanșe. Întreaga operație de curățire a sacilor dintr-un compartiment durează un minut și se repetă periodic la 15 min. În aceste condiții, sacii de fibre de sticlă pot fi utilizați timp de două luni de zile, după care trebuie înlocuiți compartiment cu compartiment. Sistemul de montare este astfel conceput, încît înlocuirea sacilor dintr-un compartiment durează șase ore pentru o echipă de trei muncitori.

În comparație cu sacii confecționați din țesături de orlon, folosiți pînă acum în industria negrului de fum, sacii din țesături de sticlă prezintă următoarele avantaje: nu sînt inflamabili și rezistă la temperaturi pînă la 230°C, fapt care permite suprimarea unei camere de răcire a gazelor înaintea introducerii acestora în filtrele cu saci. Pentru a mări rezistența la abraziune a fibrelor de sticlă din care sînt confecționați sacii, acestea sînt în prealabil siliconizate.

Un nou tip de grafit, cu proprietăți mecanice superioare celor aparținînd grafitului pur și cu o stabilitate îmbunătățită a dimensiunilor, a fost realizat recent prin amestecarea grafitului cu metale ca fier, nichel, cobalt, cupru, argint și aluminiu. Acest material, în funcție de conținutul de grafit, care poate varia între 40 și 90%, posedă proprietăți mecanice apropiate de ale metalelor și proprietăți de antifricțiune apropiate de ale grafitului. Tehnica de preparare a acestui material este cea folosită în metalurgia pulberilor, cu mențiunea că, pentru evitarea dificultăților ce au fost întîmpinate în trecut la amestecul de grafit cu metale, în ceea ce privește asigurarea calităților mecanice, fritei i se adaugă un aliaj pulverulent de calciu și siliciu.

★

În Republica Socialistă Cehoslovacă s-a pus la punct un nou procedeu pentru valorificarea bioxidului de sulf din gazele reziduale. Acest procedeu constă în spălarea gazelor cu ajutorul unei soluții de carbonat de sodiu conținînd o mică cantitate de pirosulfit de sodiu. Pentru separarea pirosulfitului de sodiu format, gazele sînt trecute printr-un hidrociclon. Pirosulfitul este folosit în agricultură. Procedeul preconizat și experimentat la nivel de stație pilot prezintă două avantaje: valorifică complet sulful și împiedică în același timp vicierea atmosferei.

★

Polibutadiena a început să fie fabricată după un nou procedeu prin polimerizarea în masă a butadienei, fără a mai fi necesar un solvent care, în vechile procedee, trebuia eliminat după polimerizare. Noul procedeu constă în dizolvarea unui catalizator de tip Ziegler într-un ulei în care apoi se adaugă monomerul. Amestecul astfel pregătit este trecut într-o cameră de polimerizare, de unde elastomerul este separat de ulei prin extrudere. Catalizatorul rămîne în cauciuc, fără ca aceasta să dăuneze calității polibutadienei formate.

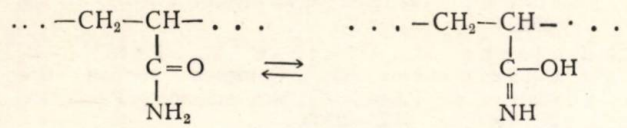
★

Polietilena își găsește noi domenii de utilizare prin realizarea unor materiale poroase, permeabile la gaze și lichide, datorită marii sale rezistențe față de agenții chimici uzuali. Plăcile poroase de polietilenă, la care mărimea și densitatea porilor se pot realiza după necesități, sînt ușoare, rigide și prezintă o mare rezistență la tracțiune. Datorită acestor calități, polietilena poroasă a început să fie utilizată ca material pentru filtrare, pentru diafragme în celulele de electroliză, precum și în scopuri medicale.

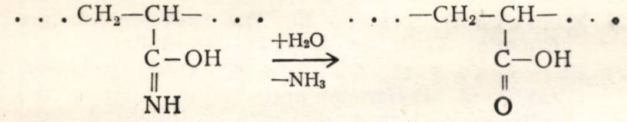
★

Pentru confecționarea unor materiale de construcție ieftine, în care nisipul este material de umplutură, se folosesc drept liant rășinile epoxidice. Acestea, sub formă de dispersii apoase, se amestecă cu cantități mici de dimetilaminometilfenol, cu rolul de agent activ de suprafață și de agent de condensare, și apoi cu nisip. O proporție de 6% rășină epoxidică față de nisip duce la o masă compactă cu o rezistență la tracțiune de 70 kg/cm^2. Dacă se folosește un nisip de granulație fină, se obțin materiale cu o rezistență la tracțiune mai ridicată, dar consumul de rășină epoxidică crește. Materiale cu o rezistență la tracțiune de pînă la 90 kg/cm^2 se obțin fără o creștere a consumului de rășină epoxidică, prin folosirea unui nisip de granulație fină în proporție de 30% față de nisipul obișnuit. Cu asemenea materiale au început să fie fabricate diverse panouri și alte piese prefabricate.

fiind posibilă şi enolizarea formei amidice :



datorită nestabilităţii sale, prin separarea de amoniac aceasta din urmă trece cu uşurinţă în grupă carboxilică :



Deşi în mediul alcalin au loc de asemenea reacţii de saponificare a grupelor nitrilice, pînă în prezent nu a fost găsită o explicaţie acceptabilă a reacţiei de culoare.

În tabela 2 sînt redate cîteva dintre rezultatele obţinute în ceea ce priveşte gradul de grefare şi procentul de azot al unor probe grefate sub acţiunea radiaţiilor ultrasonore cu o frecvenţă de 800 kHz.

Tabela 2

Nr. crt.	Durata de iradiere cu ultrasunete, min	Gradul de grefare $P-P_0/P_0$	Azot în [CMC] g., %
1	50	0,1095	3,058
2	50	0,1131	3,280
3	120	0,3683	7,000
4	180	0,9181	10,380

Dovada formării unui compus chimic prin acţiunea diferiţilor reactivi asupra celulozei se poate face şi cu ajutorul studiilor röntgenografice. De altfel, în cazul tuturor produselor macromoleculare, schimbarea röntgenogramei în urma acţiunii diferiţilor agenţi asupra unor astfel de substanţe constituie unul dintre indicii modificării structurii chimice.

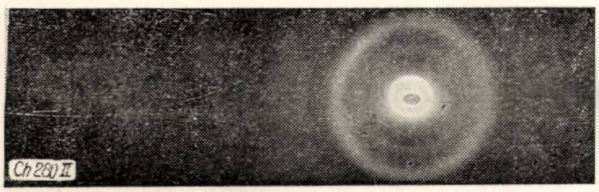


Fig. 8.

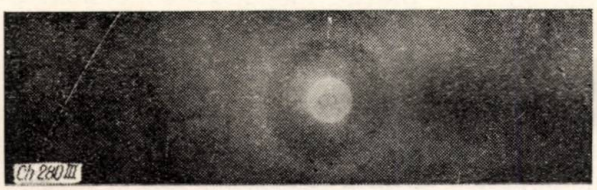


Fig. 9.

În vederea constatării schimbărilor produse în urma grefării, pelicule de CMC şi de [CMC]g. au fost studiate cu ajutorul difractometrului cu raze X ; în acest sens ele au fost expuse la un fascicul de raze X produse de un tub cu anticatodă cu cupru ($\lambda_{K\alpha} = 1{,}5374$ Å, $\lambda_{K\beta} = 1{,}3894$ Å), la o tensiune de 60 kV şi o intensitate de 20 mA.

Röntgenogramele celulozei de bumbac (fig. 8), CMC (fig. 9) [CMC]g. (fig. 10) reflectă structurile diferite, caracteristice acestor trei produse ; de altfel, modificarea röntgenogramei CMC prin grefare era de aşteptat, ţinînd seamă atît de faptul că alături de macromoleculele CMC apar ramificaţiile constituite din nitril poliacrilic, cît şi de posibilităţile de reticulare. Studiile privind modificările structurale ale CMC prin grefare sînt în curs.

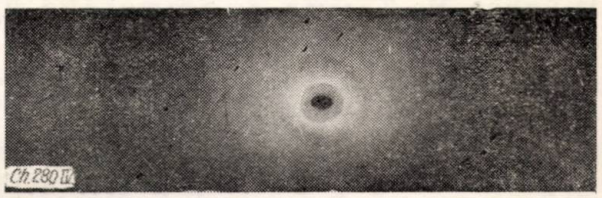


Fig. 10.

V. Concluzii

Chiar o prezentare generală şi incompletă a problemei copolimerilor grefaţi — cum este cea de faţă — prilejuieşte observaţia, de altfel remarcată în paginile Revistei de Chimie [34], că pe plan mondial există tendinţa modificării şi pe aceste căi a proprietăţilor polimerilor naturali şi sintetici, în vederea ameliorării proprietăţilor şi lărgirii cîmpului lor de aplicaţii.

Fără îndoială că grefarea polimerilor naturali — în particular a celulozei şi derivaţilor săi — deschide drumuri foarte interesante teoretice şi experimentale şi oferă cercetării din acest domeniu al chimiei macromoleculare perspective de largă cuprindere.

Exemplul grefării nitrilului poliacrilic pe carboximetilceluloză poate fi generalizat în sensul modificării proprietăţilor polizaharidelor, ale eterilor şi esterilor celulozei, prin variate direcţii de sinteză, reţinînd pe acelea care conduc la polimeri ale căror proprietăţi se impun în tehnică.

Dealtfel, Z. A. Rogovin şi V. A. Karghin [35] au precizat cu claritate pentru celuloză direcţiile de bază care rezolvă cu succes problema îmbunătăţirii calităţii materialelor celulozice şi a creării unor procedee care să simplifice şi să ieftinească prelucrarea. Adîncirea prin metode moderne de investigaţie a mecanismului de reacţie, stabilirea căilor fundamentale de transformare a polimerilor prin grefare oferă multiple posibilităţi de studiu, îndemnîndu-ne să acordăm şi în ţara noastră atenţie sporită acestui domeniu al chimiei macromoleculare.

INSTITUTUL POLITEHNIC-IAŞI
Catedra de celuloză, hîrtie şi fibre artificiale

BIBLIOGRAFIE

1. Champetier G., Chimie macromoléculaire, Ed. A. Colin, 1957, Paris, p. 76—83.
2. Losev I. P., Trostianskaia E. B., Himiia sinteticeskih polimerov, Goshimizdat, Moskva, 1960, p. 188—192.
3. Immergut E. H., Mark H., Die makromolecular Chemie, nr. 18/19, 1956, p. 322.
4. Usmanov H. U., Mejdunarodnîi simpozium po macromoleculiarnoi himii, Moskva, 1960, secţia a III-a, p. 344—348.
5. Chapiro A., idem, p. 156—163.

6. Usmanov H. U., idem, p. 170—175.
7. Losev I. P., Trostianskaia E. B., Op. cit. p. 538.
8. Berlin A. A., Uspehi himii, 1, 27, 1958.
9. Imoto M., Himiia i tehnologhia polimerov, 2, 1957.
9. Imoto M., Himiia i tehnologhia polimerov, 2, 1957, Inlitizdat, p. 131.
10. Akulin M. S., Parlaşkevici N. I., Kogan I. N., Plasticeskie massî, nr. 6, 1960, p. 2—5.
11. Chapiro A., Journal of Polymer Sci., 29, 1958, p. 321—341.
12. Sobue H., Tazima Y., Shimokawa Y., Journal of Applied Polymer Sci., vol. *IV*, nr. 11, 1960, p. 244.
13. Shimokawa Y., Tomioka K., Journal of Polymer Sci., vol. *XLIV*, nr. 143, 1960, p. 195—211.
14. Hummel D., Schneider C., Kunststoffe, *50*, nr. 8, 1960, p. 427—431.
15. Goncearov G. S., Levin A. N., Mihailov G. D., Plasticeskie massî, nr. 7, 1960, p. 15—16.
16. Usmanov H. U., Azimov C. A., Vîsokomolekuliarnîie soedinenia, nr. 10, 1960, p. 1459—1462.
17. * * *, Société Nobel française, Fr. 1, 171, 805, Jan., *30*, 1959, Ref. C. A., vol. *54*, 1960, nr. 22, 26017 *a*.
18. Mejirova L. P., Seinker A. P., Abkin A. D., Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, vol. *III*, nr. 1, 1961, p. 99—104.
19. Techel I., Plaste und Kautschuk, nr. 9, 1960, p. 449—451.
20. Corgain E. G., Pendle T. D., Turner D. T., Journal of Polymer Sci., vol. *XXXIX*, nr. 135, 1959, p. 419—426.
21. Sebban-Danon J., Mejdunarodnîi simpozium po makromolekuliarnoi himii, Moskva, 1960, secţia a III-a, p. 177—182.
22. Danon J., Chapiro A., Magat M., P. Fr. 1157006; 23.05.1958. Referativnîi Jurnal, nr. 3, 1961.
23. Lagache M., Chateau M., Pomeg J., Champetier G., Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris, nr. 21, 1960, p. 2533—2535.
24. Geacintov N., Stannett V., Abrahamson W., Die makromolekulare Chemie, *XXXVI*, nr. 1, 1959, p. 52—66.
25. Imoto M., Op. cit., p. 129—130.
26. Kimura S., Imoto M., Die makromolekulare Chemie, *XLII*, nr. 2, 1960, 140—150.
27. Kamogawa H., Sakiya T., Graft polimerization of acrylamide onto cotton. Lucrare trimisă în 1960 spre publicare în Buletinul Institului politehnic din Iaşi (în curs de publicare).
28. Natta G., Beati E., Severini F., Chimica e Industria, *42*, nr. 4, 1960, p. 348—352.
29. Fox T. G., Gluckman M. S., Gornick F., Graham R. K., Gratch S., Journal of Polymer Sci., vol. *XXXVII*, nr. 132, 1959, p. 397—409.
30. Gluckman M. S., Kampf M. I., O'Brien I. L., Fox T. S., Graham R. K., Journal of Polymer Sci., vol. *XXXVII*, nr. 133, 1959, p. 411—423.
31. Berlin A. A., Kronman A. G., Ianovski D. M., Karghin V. A., Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 12, 1960, p. 1839—1844.
32. Gleason E., Stannett V., Journal of Polymer Sci., vol. *XLIV*, nr. 143, 1960, p. 183—194.
33. Rogovin Z. A., Dereviţkaia V. A., Suni Tun, Cijan Veigan, Galbraih L. S., Mejdunarodnîi simpozium po makromolekuliarnoi himii, Moskva, 1960, secţia a III-a, p. 302—308.
34. Ungureanu N., Rev. Chim., vol. *11*, nr. 11, 1960, p. 621—625.
35. Rogovin Z. A. şi Karghin V. A., Himiceskaia nauka i promîşlennost, 6, 1959, p. 691.

CONDUCTE ŞI RECIPIENTE DIN CLORURĂ DE POLIVINIL ÎN INSTALAŢIILE DE APĂ POTABILĂ

A. Constantinescu, I. Ionescu-Muscel, D. Cornilescu, B. Cotigaru, I. Kelmer, M. Ionescu-Muscel, P. Rădulescu şi C. Mircea

Materialele plastice au un rol deosebit de important în economia mondială. Tehnica modernă face posibilă fabricarea lor, după necesităţi, atît în stare rigidă — cu elasticitate redusă, asemănătoare ceramicei, lemnului şi osului — cît şi în stare flexibilă sau extensibilă, similare pielei şi cauciucului. De asemenea, se fabrică materiale plastice care au rolul de lacuri sau adezivi pentru suprafeţe metalice, suprafeţe de lemn, sticlă etc., servind la asamblarea pieselor prin lipire.

Însemnătatea materialelor plastice decurge din proprietăţile respective, din posibilităţile de îmbinare a acestor proprietăţi şi din existenţa surselor practic inepuizabile de materii prime.

Principalele însuşiri ale materialelor plastice sînt : aspectul frumos, afinitatea pentru coloranţi, greutatea specifică mică (sînt de 3—15 ori mai uşoare decît metalele neferoase), conductibilitatea termică şi acustică foarte redusă, stabilitatea chimică mare, proprietăţile mecanice şi dielectrice foarte bune, capacitatea de a fi prelucrate cu uşurinţă etc. Se pot fabrica materiale plastice dure, rezistente la tracţiune, frecare şi şoc mecanic, înlocuitoare ale metalelor, fildeşului, osului şi cornului.

Din materiale plastice se pot confecţiona o mulţime de articole tehnice care înlocuiesc piesele similare de metal în electrotehnică, în industria chimică, în industria aparatelor de radio, în industria construcţiilor de maşini, a automobilelor, a avioanelor, a vapoarelor etc. În tehnica astronautică, materialele plastice sînt folosite în variate aplicaţii de ordin constructiv.

În ţara noastră, o dată cu instaurarea regimului democrat-popular, ritmul accelerat de industrializare a determinat necesitatea folosirii materialelor plastice în diferitele ramuri industriale şi ca bunuri de consum.

În lucrările Congresului al III-lea al P.M.R. a fost subliniată însemnătatea extinderii rapide a utilizării materialelor plastice în industria constructoare de maşini, în construcţii etc. În aceste scopuri s-a prevăzut dezvoltarea producţiei unor sortimente variate de materiale plastice.

Între materialele plastice care se fabrică în R.P.R., clorura de polivinil (CPV) este preponderentă.

În seria produselor tehnice din CPV, ţevile şi fitingăria ocupă un loc deosebit de important.

Fabricarea ţevilor din clorură de polivinil destinate vehiculării apei potabile ridică o serie de probleme de ordin tehnologic şi igienico-sanitar.

Din punct de vedere tehnologic, problemele actuale se referă la folosirea celor două sorturi de polimeri CPV — şi anume cel polimerizat în suspensie şi cel polimerizat în emulsie. Polimerul de emulsie oferă avantaje de prelucrare care satisfac parţial exigenţele. Acestea sînt :

— posibilitatea de stabilizare cu componenţi netoxici ;

— productivitatea ridicată în procesul de fabricaţie.

Cu timpul s-a constatat că stabilizarea termică cu compuşi ai calciului şi prezenţa sărurilor incluse prin procesul de fabricaţie în emulsie conduc la o schimbare a culorii materialului în contact cu apa şi la intemperii.

Polimerul de suspensie necesită stabilizatori termici eficace ; aceştia sînt însă, în majoritatea cazurilor, pe bază de compuşi toxici (plumb, staniu, cadmiu etc.). Stabilizatorii pe bază de calciu sînt incompatibili cu polimerul obţinut în suspensie. Proprietăţile ţevilor din CPV de suspensie sînt însă mult superioare celor din polimeri de emulsie. Astfel, se poate opera cu polimeri de greutate moleculară ridicată, care conferă ţevilor rezistenţă hidraulică mai mare, capacitatea de a păstra culoarea şi reducerea absorbţiei de apă. Proprietăţile mecanice superioare ale polimerului de suspensie fac posibilă reducerea grosimii peretelui ţevilor, astfel încît se realizează atît economic de material, cît şi o mai mare uşurinţă la manipulare.

Cerinţele de ordin sanitar implică o serie de probleme din punct de vedere tehnologic, şi anume :

— alegerea componenţilor materialului astfel încît să nu confere apei vehiculate gust, miros sau substanţe nocive ;

— matizarea ţevilor pentru a împiedica trecerea razelor solare care ar favoriza eventuala dezvoltare a microorganismelor ;

— luarea de măsuri pentru ca produşii de descompunere din timpul prelucrării să nu afecteze salubritatea apei vehiculate ;

— luarea de măsuri pentru ca sărurile şi substanţele chimice din apă să nu dezvolte în contact cu ţeava compuşi vătămători.

Pornind de la aceste premise au fost efectuate încercări cu ţevi din CPV polimer de suspensie, comparativ cu ţevile de plumb folosite în vehicularea apei potabile. Din experienţe referitoare la comportarea ţevilor de plumb se ştie că acestea, în contact cu apa potabilă, se acoperă cu un strat protector de sulfat şi carbonat de plumb insolubil, datorită efectului sărurilor din apă, în prezenţa oxigenului. Această stare protejează ţeava împotriva fenomenului de solubilizare ulterioară a plumbului metalic.

Reacţiile posibile care au loc la formarea crustei protectoare sînt :

— datorită oxigenului din aer, plumbul metalic se acoperă cu un strat protector subţire de oxid de plumb :

$$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO ;$$

— în prezenţa oxigenului, apa vehiculată dizolvă mici cantităţi de hidroxid de plumb ; hidroxidul de plumb reacţionează cu bioxidul de carbon, dînd carbonatul de plumb (hidroxidul de plumb poate funcţiona şi amfoter, dînd plumbiţi) ;

— apa potabilă obişnuită, conţinînd carbonaţi acizi de calciu şi magneziu şi sulfaţi, formează pe suprafaţa metalului o crustă subţire şi dură de carbonat şi de sulfat de plumb care indică dizolvarea ulterioară a plumbului metalic :

$$(CO_3N)_2Me + H_2O + O_2Pb \rightarrow (CO_3)_2Pb + Me(OH)_2 + H_2O$$

$$2SO_4Me + 2H_2O + O_2 + 2Pb \rightarrow 2SO_4Pb + 2Me(OH)_2 .$$

Stabilizarea termică a polimerului de suspensie CPV a fost efectuată cu ajutorul compuşilor următori ai plumbului :

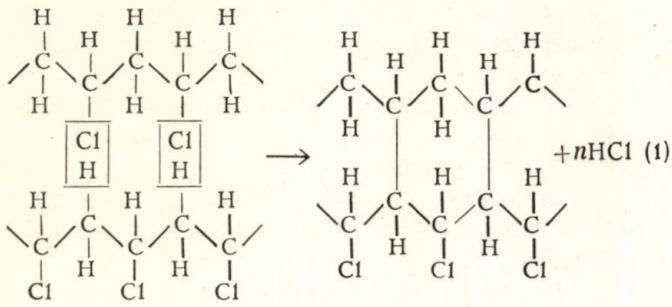
— săpunuri de plumb ale acizilor graşi (stearic) $(R—COO)_2Pb$;

— sulfat tribazic de plumb ;

— silicat de plumb.

În cursul prelucrării polimerului, la tem-

peratura de 180°C, au loc următoarele reacţii între acidul clorhidric şi stabilizatori :



$$2HCl + (R-COO)_2Pb \longrightarrow 2R-COOH + PbCl_2$$

$$PbCl_2 + 2HCl \longrightarrow PbCl_4^{2-} \qquad (2)$$

$$PbCl_2 + 2MeCl \longrightarrow PbCl_4^{2-}$$

$$PbO_2 + 4HCl \rightarrow PbCl_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \quad (3)$$

În prezenţa clorului ca agent oxidant şi a aerului are loc reacţia :

$$PbCl_2 + O + H_2O \longrightarrow PbO_2 + 2HCl$$

Apa potabilă vehiculată prin ţevile de CPV stabilizată cu compuşi ai plumbului are posibilitatea să influenţeze :

— spălarea sărurilor de plumb rezultate din reacţiile de termostabilizare şi a stabilizatorilor care se află la suprafaţa ţevii respective ;

— extracţia sărurilor de plumb rezultate şi a stabilizatorilor din pereţii ţevii datorită fenomenelor de osmoză, capilaritate sau electroforeză (prin curenţi vagabonzi) ;

— reacţia între sărurile de plumb extrase şi substanţele conţinute în apă.

Sărurile din apa potabilă (sulfaţi şi carbonaţi) pot reacţiona cu compuşii rezultaţi din reacţiile (1), (2) şi (3), dînd compuşi ai plumbului şi cloruri. Indiferent de reacţiile care au loc, determinarea prezenţei plumbului în apa vehiculată — fie prin ţeava de plumb, fie prin ţeava din material plastic care conţine compuşi ai plumbului — poate reda comportarea şi criteriul de comparaţie între ţevi. Pornind de la aceste consideraţii, pentru satisfacerea exigenţelor tehnologice şi sanitare s-au efectuat o serie de încercări :

— examinarea ţevilor din CPV polimer suspensie, stabilizat cu compuşi ai plumbului, pe baza datelor obţinute la extracţia plumbului cu apă potabilă ;

— examinarea comportării ţevilor din material plastic, comparată cu ţeava de plumb prin supunerea acesteia la lovituri similare cu mişcările seismice, mişcările de trepidaţii, de montare, de vibraţii în procesul de reparaţie etc., criteriul de comparaţie fiind determinarea plumbului în apa vehiculată ;

— determinarea plumbului extras din ţevi prin care a circulat apa potabilă, pentru a situa experimentarea în cazul real în care apa conţine săruri şi oxigen (apa distilată ca mediu experimental de extracţie nu poate oferi criterii reale de comparaţie, deoarece nu are asupra ţevilor de plumb acelaşi efect cu apa potabilă) ;

— obţinerea datelor asupra diferiţilor stabilizatori pe bază de plumb care pot fi utilizaţi pentru CPV suspensie în vederea folosirii ţevilor respective la vehicularea apei potabile.

Partea experimentală

Au fost supuse la extracţii cu apă potabilă de la reţea, la temperatura normală a camerei, o serie de ţevi din clorură de polivinil care conţineau, la o sută părţi polimer, 3—4 părţi stabilizator pe bază de plumb, 1,5 părţi ulei mineral ca lubrifiant cu 0,3 părţi bioxid de titan pentru matizare şi 0,03 părţi negru de fum pentru colorare. De asemenea, a fost examinată comparativ comportarea unei ţevi de plumb. Stabilizatorii folosiţi au fost cei menţionaţi în tabela 1.

Tabela 1

STABILIZATORI FOLOSIŢI LA EFECTUAREA PROBELOR

Nr. probei	Natura materialului	Stabilizatorul utilizat şi proporţia faţă de polimer, %	
1	Ţeavă de plumb	—	
2	Ţeavă de clorură de polivinil	Sulfat tribazic de plumb	3
		Rostabil 82	1
		Total	4
3	Ţeavă de clorură de polivinil	Rostabil 82	3
4	Ţeavă de clorură de polivinil	Stabiloplast P	3
		Stearat de plumb	1
		Total	4
5	Ţeavă de clorură de polivinil	Stabiloplast P	3
		Rostabil 82	1
		Total	4

Amestecurile conţinînd polimerul şi ingredienţii respectivi au fost preparate prin malaxare şi vălţuire timp de 30 min, la 160—170°C. Foile obţinute au fost granulate şi apoi extruse sub formă de tub, la temperatura finală de 160—200°C. Timpul total de tratament termomecanic, de la polimer pînă la obţinerea ţevii, a fost de ~ 35—40 min, la temperatura medie de 180°C.

Au fost supuse la extracţie cu apă potabilă de la reţeaua normală atît ţevi din material plastic cît şi ţevi de plumb pentru instalaţii. Ambele feluri de ţevi au fost tăiate la o lungime suficientă pentru a cuprinde un volum de 250 ml lichid. Dimensiunile ţevilor din material plastic folosite ca epruvete au fost : diametrul exterior 16 mm, diametrul interior 14 mm şi lungimea de 1 650 mm. Aceste dimensiuni au fost alese deoarece difuzia stratului de apă de contact cu peretele ţevii este

mai accelerată în cazul ţevilor cu diametru mic. Ţevile au fost curăţate mai întîi cu un jet de apă timp de două minute, apoi cu un tampon de bumbac; apoi au fost umplute cu apă potabilă de la reţea cu duritatea aproximativă de 14 grade germane. În prealabil a fost determinat conţinutul de plumb al acestei ape.

Capetele ţevilor au fost astupate cu dopuri de plută îmbrăcate în foi de polietilenă. Poziţia ţevilor a fost orizontală, ele fiind sprijinite pe toată lungimea, iar temperatura a fost cea normală a camerei. Ţeava de plumb a fost pregătită în mod similar, cu deosebirea că, prin montarea într-un stativ fix, s-au evitat mişcările de manipulare.

Pentru examinarea comparativă a comportării la lovituri şi mişcări, înainte de extracţie, ţevile au fost lovite şi mişcate puternic. Perioada de impact este indicată de diagrama din figura 1 şi în tabelele 2, 3, 4, 5 şi 6. După terminarea extracţiei, ţevile au fost golite; conţinutul de plumb din apa respectivă a fost determinat cu ajutorul metodei descrise în continuare. Apoi ţevile au fost spălate şi supuse în continuare extracţiei, în modul arătat. Determinările au fost efectuate pe trei probe. Diferenţele constatate sînt neglijabile. Rezultatele indicate în tabelele 2, 3, 4, 5 şi 6 reprezintă valori medii.

Dozarea plumbului a fost efectuată fotocolorimetric, cu soluţii de ditizonă — aceasta fiind cea mai sensibilă metodă pentru deter-

Tabela 2

REZULTATELE EXTRACŢIEI LA ŢEVILE DE PLUMB (PROBA 1)

Nr crt.	Timpul de extracţie, h	Conţinutul de plumb al apei de extracţie, mg/l		Plumbul extras din ţeavă, mg/l	
		iniţial	final		
1	24	0,015	0,180	0,16	
2	24	0,00	0,275	0,27	
3	24	0,00	0,275	0,27	Impact slab
4	24	0,00	0,315	0,31	
5	24	0,015	0,390	0,37	
6	24	0,630	1,030	0,40	Impact slab
7	24	0,780	1,480	0,70	
8	24	0,635	1,050	0,41	Impact slab
9	24	0,865	1,480	0,61	
10	24	0,780	1,370	0,59	Impact pu-
11	24	0,232	1,327	1,0	ternic
12	24	0,660	820	0,16	
13	24	0,440	760	0,32	
14	24	0,440	930	0,49	
15	24	0,440	905	0,46	

Tabela 3

REZULTATELE EXTRACŢIEI LA ŢEVILE DIN CPV (100 PĂRŢI), SULFAT DE PLUMB (TREI PĂRŢI) ŞI STEARAT DE PLUMB (O PARTE) (PROBA 2)

Nr. crt.	Timpul de extracţie, h	Conţinutul în plumb al apei de extracţie, mg/l		Plumbul extras din ţeavă, mg/l	Observaţii
		iniţial	final		
1	24	0,1	1,000	0,9	Ţeava a
2	24	0,065	1,082	1,017	fost supusă
3	24	0,080	1,050	0,970	loviriii pu-
4	24	0,030	1,080	1,050	ternice la
5	24	0,040	0,080	0,84	fiecare 24 h
6	24	0,015	0,83	0,815	
7	24	0,000	0,710	0,710	
8	24	0,000	0,748	0,75	
9	24	0,035	0,750	0,72	
10	24	0,000	0,600	0,68	
11	24	0,000	0,670	0,67	
12	24	0,015	0,650	0,63	
13	24	0,000	0,615	0,61	
14	24	0,010	0,668	0,66	
15	24	0,020	0,620	0,60	

Tabela 4

REZULTATELE EXTRACŢIEI LA ŢEVILE DIN CPV (100 PĂRŢI) ŞI ROSTABIL 82 (3 PĂRŢI) (PROBA 3)

Nr. crt.	Timpul de extracţie, h	Conţinutul în plumb al apei de extracţie, mg/l		Plumbul extras din ţeavă, mg/l	Observaţii
		iniţial	final		
1	24	0,010	0,790	0,78	Ţeava a
2	24	0,010	0,69	0,68	fost lovită
3	24	0,000	0,66	0,66	puternic
4	24	0,000	0,41	0,41	la fiecare
5	24	0,150	0,388	0,37	24 h
6	24	0,000	0,370	0,37	
7	24	0,000	0,307	0,30	
8	24	0,000	0,327	0,32	
9	24	0,015	0,270	0,25	
10	24	0,010	0,670	0,07	
11	24	0,780	0,865	0,08	
12	24	0,635	0,830	0,19	
13	24	0,865	1,107	0,24	
14	24	0,780	0,962	0,18	
15	24	0,230	0,238	0,006	

După 30 de zile au mai fost efectuate două extracţii pentru observarea eventualelor fenomene de migrare, care s-ar produce în continuare. Rezultatele extracţiei au fost: în 24 ore de extracţie, de la un conţinut iniţial al apei de extracţie de 0,018 mg/l plumb, s-a ajuns la un conţinut final de 0,024 mg/l plumb. Acest rezultat a condus la concluzia că după spălarea conductelor nu se mai produce o migrare a stabilizatorului.

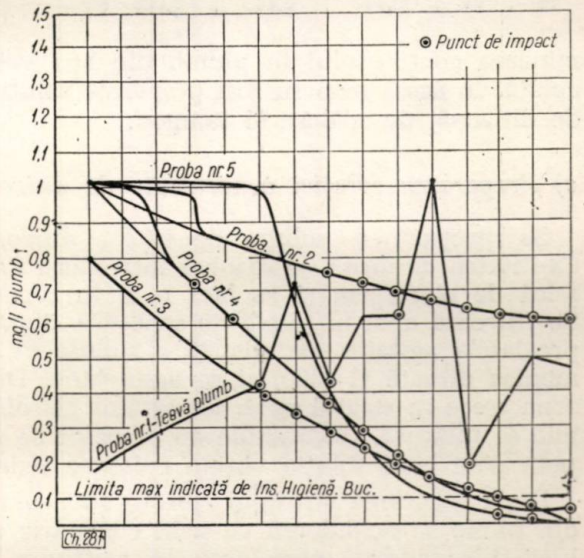


Fig. 1

Tabela 5

REZULTATELE EXTRACȚIEI LA ȚEVILE DIN CPV (100 PĂRȚI), STABILOPLAST P (TREI PĂRȚI) ȘI STEARAT DE PLUMB (O PARTE) (PROBA 4)

Nr. crt.	Timpul de extracție, h	Conținutul în plumb al apei de extracție, mg/l		Plumbul extras din țeavă, mg/l	Observații
		inițial	final		
1	24	0,000	1,085	1,08	La fiecare 24 h țeava a fost lovită puternic
2	24	0,015	1,050	1,03	
3	24	0,000	0,840	0,84	
4	24	0,000	0,757	0,75	
5	24	0,000	0,712	0,71	
6	24	0,015	0,527	0,51	
7	24	0,630	1,330	0,70	
8	24	0,780	1,140	0,36	
9	24	0,635	1,020	0,38	
10	24	0,865	2,550	1,68	
11	24	0,780	1,332	0,55	
12	24	0,232	0,512	0,28	
13	24	0,232	0,507	0,26	
14	24	0,440	0,510	0,07	
15	24	0,440	0,447	0,07	

Tabela 6

REZULTATELE EXTRACȚIEI LA ȚEVILE DIN CPV (100 PĂRȚI), STABILOPLAST P (TREI PĂRȚI) ȘI ROSTABIL 82 (O PARTE) (PROBA 5)

Nr. crt.	Timpul de extracție, h	Conținutul în plumb al apei de extracție, mg/l		Plumbul extras din țeavă, mg/l	Observații
		inițial	final		
1	24	0,000	1,085	1,08	La fiecare 24 h țeava a fost lovită puternic
2	24	0,015	1,027	1,01	
3	24	0,000	1,182	1,18	
4	24	0,000	1,725	1,72	
5	24	0,000	1,537	1,53	
6	24	0,015	1,335	1,32	
7	24	0,630	1,275	0,66	
8	24	0,780	1,208	0,42	
9	24	0,635	1,170	0,53	
10	24	0,865	1,325	0,46	
11	24	0,780	0,980	0,20	
12	24	0,232	0,236	0,04	
13	24	0,232	0,399	0,16	
14	24	0,440	0,477	0,03	
15	24	0,440	0,445	0,005	

minarea conținutului în plumb din apa vehiculată. În acest scop au fost preparate soluțiile de ditizonă, de spălare și tampon.

a) Prepararea soluției concentrate de ditizonă

Se prepară o soluție de 0,02% ditizonă. Cantitatea cîntărită se dizolvă într-o cantitate mică de cloroform și se lasă o zi în repaus. Se filtrează apoi în pîlnia de separare, după o prealabilă agitație. Se adaugă o soluție de amoniac diluată (1 : 200) și se agită bine. Ditizona trece în stratul apos, iar stratul cloroformic se înlătură. (Extracțiile cu amoniac se repetă pînă cînd soluția obține culoarea maro).

După separarea stratului cloroformic, soluția din pîlnie se acidulează cu acid clorhidric diluat și se adaugă cloroform în porțiuni de 20—30 ml, agitîndu-se puternic. Ditizona trece în stratul cloroformic, care se colorează în verde. După fiecare porțiune de cloroform adăugată și după agitare, se spală într-o altă pîlnie de separare, unde se vor aduna toate extractele cloroformice. Se ține seamă ca, în raport cu ditizona luată în lucru, întreaga cantitate de cloroform adăugată să corespundă unei soluții de 0,02%. Soluția de ditizonă se spală de două ori cu apă bidistilată și se filtrează. Ea poate fi păstrată mai multe luni într-un flacon de sticlă și acoperită cu un strat de acid sulfuric 1%.

Pentru experiențe se ia o bucată de ditizonă concentrată care se diluează la de trei ori cloroform, într-un flacon uscat.

b) Prepararea soluției de spălare

Cianură de potasiu	1 g
Amoniac concentrat	10 ml
Apă bidistilată	990 ml

Cianura de potasiu se dizolvă într-o cantitate mică de apă, se adaugă amoniacul și se completează la 1 000 ml.

c) Prepararea soluției tampon

Acid citric p.a.	100 g
Apă bidistilată	50 ml
Amoniac concentrat p.a.	600 ml
Sulfat de sodiu	2,5 g
Cianură de potasiu	5 g.

Într-un balon cotat de 250 ml, bine spălat în prealabil, se trec cele 100 g acid citric, se adaugă 50 ml apă bidistilată și apoi se alcalinizează soluția cu amoniac concentrat, în prezența roșului de fenol (1% în apă). Adăugarea de amoniac încetează cînd soluția capătă o nuanță roz. Se adaugă sulfatul și cianura de potasiu, după o prealabilă răcire a soluției. Se completează la semn cu apă bidistilată. Soluția astfel obținută se trece printr-o pîlnie de separare cu 2 ml ditizonă. Se agită bine și, dacă se obține coloratia roșie, se mai adaugă pînă la colorarea soluției în violet. Se separă și se adaugă mici porțiuni de cloroform, pînă la îndepărtarea totală a ditizonei. Se adaugă 500 ml amoniac concentrat și se filtrează în sticlă brună.

d) Modul de lucru

Într-o pîlnie de separare se toarnă 10 ml din soluția analizată. Dacă conținutul în plumb este foarte mare, se ia o cantitate sub 10 ml și se aduce la acest volum cu apă bidistilată. La soluția de determinat se adaugă în pîlnie 15 ml soluție tampon și 1—2 ml ditizonă diluată. Se mai adaugă ditizonă pînă la extragerea totală a plumbului. La fiecare adăugare de ditizonă se agită bine timp de 30 s.

În altă pîlnie de separare se iau 20 ml apă bidistilată pentru spălare. Ditizona conţinînd plumb se adaugă peste apa de spălare şi se completează cu cloroform pînă la obţinerea unui strat de 15 ml soluţie. Se filtrează stratul cloroformic pe un filtru, direct în cuvă, şi se colorimetrează.

Colorimetrarea se face într-o altă cuvă unde se aduce cloroform ; cu ajutorul acestuia se determină punctele 0 şi 100 ale aparatului. După determinarea acestor puncte se face colorimetrarea soluţiei conţinînd plumb.

Determinările au fost făcute cu fotocolorimetrul Lange, model VII (Universal — Kolorimeter — Model U.K.VII).

Observaţii. Întreaga instalaţie realizată pentru determinări se spală în prealabil cu un amestec oxidant, după care se clăteşte bine cu apă de la robinet şi apoi cu apă bidistilată. Cloroformul este distilat înainte de analize, la temperatura de 61°C. Dacă soluţia de analizat are un conţinut bogat în plumb se poate utiliza pentru extracţie ditizonă concentrată.

Pentru obţinerea stratului cloroformic de 15 ml în vederea colorimetrării se va ţine seamă şi de cloroformul din soluţia de ditizonă, care împreună cu cel adăugat va trebui să totalizeze 15 ml.

Pentru spălarea instalaţiei este indicată folosirea amestecului oxidant şi apă, a acidului azotic 4%, urmată de o nouă spălare cu apă bidistilată.

Pentru economie, cloroformul utilizat în lucru a fost redistilat de două ori astfel : o primă distilare la 56°C, distilatul fiind ţinut ~ 30 min în amestec oxidant, după care a mai fost distilat o dată, tot la temperatura de 56—57°C. În felul acesta, pierderile de cloroform au fost mici şi s-a realizat o substanţială economie. Rezultatele experienţelor de extracţie cu apă a plumbului din ţevi sînt redate în tabelele 2, 3, 4, 5 şi 6.

Concluzii

1. Perioada de formare a stratului protector pe ţevile de plumb corespunde cu perioada de spălare şi extracţie a plumbului din ţevile de material plastic.

Factorul important din punct de vedere igienico-sanitar este conţinutul în plumb al apei potabile şi nu conţinutul în plumb al ţevii.

2. Estimarea cedării plumbului atît din ţevile de plumb cît şi din cele confecţionate pe bază de CPV se poate face urmărind variaţia conţinutului în plumb, în funcţie de timp, folosind apa ca mediu de extracţie.

S-a considerat durata de experimentare 24 h, deoarece aceasta este durata medie de staţionare a apei pe conducte.

3. Pentru ţevile din CPV, stabilizatorii recomandabili sînt cei pe bază de silicat şi săpunuri de plumb ; deşi prezintă avantaje tehnologice, stabilizarea cu sulfat de plumb necesită o perioadă de spălare mai îndelungată.

4. Este recomandabil ca atît ţevile de plumb cît şi cele din material plastic, respectiv CPV, stabilizat cu compuşi ai plumbului, să fie spălate static după montare, înainte de a fi date în exploatare. Perioada de spălare corespunde cu conţinutul maxim în plumb, estimat ca fiind nociv, atît pentru ţevile din plumb, cît şi pentru cele din CPV.

5. Comportarea ţevilor din CPV stabilizată cu săruri de plumb este mai avantajoasă decît a ţevilor din plumb, deoarece cantitatea de plumb extrasă cu apă vehiculată prin ţevi din CPV scade continuu pînă la epuizare, iar lovirile, mişcările seismice, scurgerea turbionară a apei şi reparaţiile nu au nici o influenţă.

În cazul ţevilor de plumb, prin loviri, mişcări seismice, curgere turbionară, mişcări datorite dilatărilor termice şi lovirilor hidraulice de berbec se produce o rupere a crustei protectoare. Desprinderea crustei protectoare provoacă variaţii continue foarte mari în conţinutul de plumb al apei vehiculate prin ţevile de plumb.

6. Problema pericolului efectelor toxice ale ţevilor şi recipientelor din instalaţiile de apă potabilă este astfel deplin clarificată ; instalaţiile fabricate din CPV de suspensie, cu stabilizatorii indicaţi, sînt incomparabil mai puţin periculoase decît instalaţiile din ţevi şi tole de plumb, utilizate în prezent.

Astfel se deschide pentru CPV un nou şi larg domeniu de utilizare.

BIBLIOGRAFIE

1. Neniţescu C. D., Tratat Elementar de Chimie Organică, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1958.
2. Moreaux M., Fabricarea şi întrebuinţarea CPV rigide pentru extruderea de ţevi. Ind. Plast. Mod., 1955, nr. 11.
3. * * *, Canalizări vinilice pentru apă oxigenată, Brit. Plast., 1955, nr. 2.
4. * * *, Legislaţia în Franţa pentru condiţiile de toxicitate care trebuie respectate de recipientele din CPV. Ind. Plast. Mod., 1956, nr. 12, p. 28.
5. * * *, Norme pentru ţevi de CPV, Institutul belgian de normalizare, Bruxelles, 1960.
6. Şutki R., Chimiplast, Gozhimizdat, Moscova, 1953.
7. Losev P. I., Petrov G. S., Chimia răşinilor sintetice, Trad. l. rusă, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1954.
8. * * *, Uspehi himii i tehnologhii polimer Sbornik, Moscova, 1960.

COLOANA PENTRU EXTRACȚIA LICHID-LICHID

Ing. R. Tudose

Pînă la o dată relativ recentă, extracția lichid-lichid necesita aparate cu un număr mic de unități teoretice de contact, iar construcția aparatelor cu un număr mai mare de unități nu era realizabilă din cauza înălțimilor mari.

Dezvoltarea industriei chimice — și în special a industriei energiei nucleare, pentru care extracția lichid-lichid este un procedeu comod pentru separarea amestecurilor cu mai mulți componenți — a impus reluarea studierii procesului. Astfel, în industria energiei nucleare, extracția este folosită la separarea uraniului și plutoniului din combustibilii epuizați în reactoare, sau la recuperarea uraniului din soluțiile de lești ere. Noile procese reclamă un număr mare de unități teoretice de contact, ceea ce a impus intensificarea eforturilor pentru construirea de noi aparate cu randament mai mare, în vederea reducerii instalației la dimensiuni economice.

O problemă foarte importantă în extracția lichid-lichid este amestecarea perfectă a celor două faze. În cazul extracției discontinue acest lucru se realizează foarte ușor prin amestecarea lichidelor cu ajutorul agitatoarelor, amestecătoarelor speciale, ejectoarelor etc., după care sînt lăsate să se separe. Aranjarea adecvată a mai multor unități de acest fel permite să se lucreze în contracurent.

În practică se utilizează pentru procesele continue coloane de extracție. Literatura citează un număr mare de coloane pentru extracția lichid-lichid [1, 5]. În coloanele cu stropire sau în cele prevăzute cu umplutură, talere, site etc., energia pentru amestecarea lichidelor este obținută exclusiv din forța de gravitație rezultată din diferența între densitățile celor două faze. Practic, eficacitatea aparatelor poate fi sporită prin utilizarea unei energii suplimentare, în vederea măririi turbulenței și a suprafeței disponibile pentru transferul de masă între cele două faze.

În ultimii 30 de ani au apărut numeroase lucrări și brevete cu tipuri noi de contactoare mecanice, care utilizează pentru dispersia fazelor mișcarea de rotație sau de du-te-vino.

O coloană prevăzută cu o serie de secțiuni de amestecare și separare a fost construită, înainte de anul 1934, de Cornish, Archibald, Murphy și Evans [6]. Mai tîrziu, van Dijck patentează o coloană cu talere perforate care, mișcate în sus și în jos, realizează dispersia fazelor una în alta. Ney și Lochte și Maycock au experimentat o coloană prevăzută în interior cu un cilindru care se rotește cu turație mare. În același timp apar mai multe tipuri de coloane cu discuri sau palete rotative și șicane fixe. Scheibel construiește o coloană cu ax central prevăzut cu palete, care realizează o bună amestecare a fazelor în spațiul rămas liber între secțiuni succesive de umplutură [7—9].

O serie întreagă de cercetători au elaborat diverse tipuri de coloane formate din zone alternative de amestecare și separare, dintre care unele lucrează în poziție verticală, iar altele la diverse înclinații. Trebuie amintită, ca o idee originală în elaborarea aparatelor de extracție, coloana cu pulsații, formată din talere perforate prin care fazele sînt dispersate succesiv una într-alta cu ajutorul pulsațiilor create de o pompă cu piston fără supape [10]. În ultimii ani au apărut numeroase lucrări în care se dă importanță din ce în ce mai mare aplicării pulsațiilor la diverse tipuri de coloane, în vederea ridicării eficacității lor [11—13]. Lucrările lui R. C. H. Pratt realizează în același sens o clasificare interesantă a aparatelor de extracție [14—16].

În prezenta lucrare se descrie un nou tip de coloană pentru extracția lichid-lichid și se expun rezultatele obținute în laborator.

Construcția și principiul de funcționare a coloanei

Principial, coloana este formată din zone alternative de distribuție sau de amestecare și din zone de separare sau liniștire.

Zonele de distribuție sînt formate din secțiuni libere în care se rotesc discuri de distribuție care închid complet secțiunea coloanei; ele sînt prevăzute cu orificii și palete. Funcționarea lor se bazează pe următorul principiu:

Pe fețele unei palete înclinate care se mișcă într-un lichid imobil lucrează două forțe diferite $F_1 > F_2$ (fig. 1). Înclinarea paletei determină deplasarea lichidului în direcția componentei F_3.

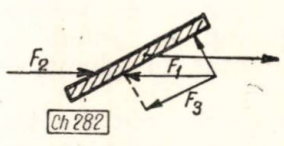


Fig. 1

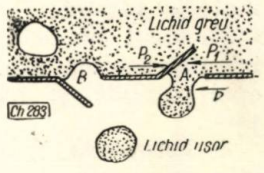


Fig. 2. Principiul de lucru al talerului de distribuție.

Dacă pe suprafața de separație între două lichide nemiscibile, care se găsesc în repaus, se mișcă un disc prevăzut cu orificii și palete înclinate în direcția de rotație, între presiunile

care lucrează asupra paletei şi presiunea P din sistem există următoarea dependenţă : $P_2 < P < P_1$ (fig. 2). În acest caz, lichidul greu, orientat de paleta înclinată, va trece prin orificiul A şi se va dispersa, sub formă de picături, în lichidul uşor ; prin orificiul B, lichidul uşor se va dispersa în lichidul greu. Deşi nu s-au făcut încercări, s-ar părea că discul rotativ ar putea să lucreze şi prin rotire în sens invers, deoarece $P_1 < P < P_2$; aceasta ar duce la distribuirea lichidului uşor prin orificiul A şi a celui greu prin B. Condiţia de funcţionare este existenţa unei diferenţe între viteza discului şi a lichidului. În acest scop, talerele trebuie să lucreze în zone de înălţimi cît mai mici, pentru a se evita antrenarea lichidului în rotaţie.

Se preconizează două regimuri de lucru : unul este cel descris, cînd discul se roteşte foarte încet şi lichidele sînt dispersate unul într-altul, şi al doilea este un regim de emulsionare, cînd discul are turaţie relativ mare şi în întreaga coloană fazele sînt intim dispersate una într-alta.

Orificiile de pe talere şi paletele corespunzătoare pot avea diferite forme şi dimensiuni. În figura 3 sînt reprezentate porţiuni din trei discuri diferite, prevăzute cu orificii dreptunghiulare, pătrate şi semicirculare, şi cu paletele corespunzătoare. Paletele de pe discuri sînt înclinate în sensul rotaţiei ; direcţia lor alternează, una fiind aşezată în sus şi alta în jos. Aranjarea lor pe discuri se poate face în diferite moduri ; în figura 4 sînt înfăţişate trei posibilităţi.

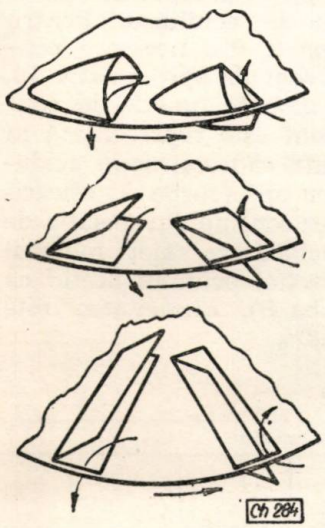


Fig. 3. Talere cu orificii şi palete.

Zonele de liniştire sau separare sînt prevăzute cu pereţi despărţitori, fixaţi de peretele coloanei (fig. 5).

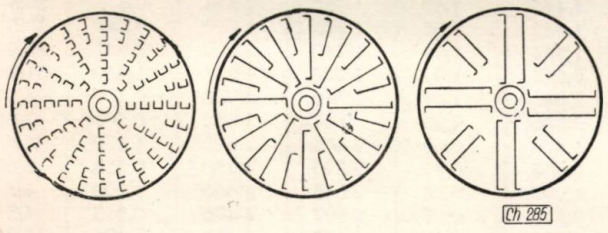


Fig. 4. Aranjarea orificiilor şi paletelor pe talere.

Pereţii trebuie construiţi cît mai aproape de discurile rotative, pentru a se evita rotirea lichidelor. Deci, pereţii despărţitori au drept scop, în primul rînd, împiedicarea rotirii lichidelor, şi, în al doilea rînd, ei formează zone de liniştire care, în cazul cînd se lucrează cu turaţie mică, permit separarea fazelor. Numărul pereţilor despărţitori poate fi mai mare sau mai mic, funcţie de dimensiunile coloanei. La diametre mai mari, numărul de pereţi despărţitori va fi mai mare. Este posibilă utilizarea în locul pereţilor despărţitori a unor straturi de inele ceramice.

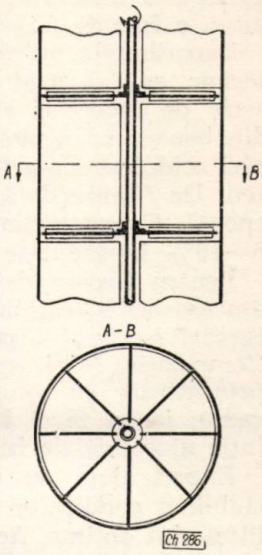


Fig. 5. Schema coloanei de extracţie.

Instalaţia şi metoda de lucru

Instalaţia de experimentare este reprezentată în figura 6. A fost construită o coloană de extracţie din sticlă, cu diametrul 72 mm şi lungimea 600 mm. Coloana a fost prevăzută cu un ax de care s-au fixat şase discuri din cupru, care închideau complet secţiunea coloanei. Pe fiecare disc s-au făcut patru orificii pătrate, dotate cu paletele corespunzătoare. Toate experienţele s-au desfăşurat la o turaţie de 213 rot/min, corespunzătoare unui regim de emulsionare. Între discurile de distribuţie au fost aşezaţi cîte doi pereţi despărţitori.

Alimentarea cu soluţie şi solvent s-a făcut din două vase a cîte 20 l, prin intermediul altor două vase mici, prevăzute cu preaplin, în vederea menţinerii constante a debitelor. Ambele linii de alimentare au fost prevăzute cu debitmetre şi cu termometre. Liniile de evacuare a extrac-

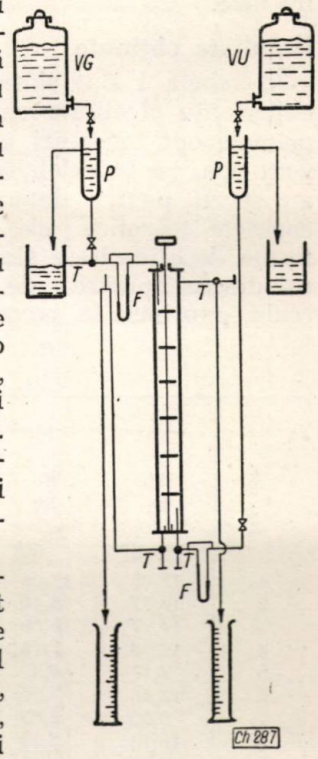


Fig. 6. Schema instalaţiei: C – coloana de extracţie ; VG – vasul de alimentare cu lichid greu ; VU – vasul de alimentare cu lichid uşor ; P – vase prevăzute cu preaplin ; F – debitmetre ; T – termometre.

tului şi rafinatului au fost prevăzute cu termometre, iar debitele au fost determinate cu ajutorul cilindrilor gradaţi. Temperatura de lucru a fost de 22+2°C.

Experienţele au fost efectuate cu sistemul ternar apă — acid acetic — benzen. Într-o serie de încercări acidul acetic a fost extras din benzen cu ajutorul apei, iar în alte încercări acidul acetic a fost extras din apă cu benzen. De fiecare dată, faza continuă a fost faza apoasă. Concentraţia soluţiei iniţiale a fost de 5—10% în greutate acid acetic.

Pentru fiecare determinare s-au luat probe din extract şi rafinat şi pentru o serie de încercări s-a luat o probă din soluţia iniţială. Compoziţia fazei apoase a fost determinată prin titrare cu soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, iar a fazei benzen prin titrare cu soluţie alcoolică de hidroxid de potasiu.

Experienţele au fost orientate în sensul stabilirii condiţiilor în care eficacitatea şi debitul sînt optime. Aceasta implică studiul diferiţilor factori care influenţează eficacitatea. În cazul concret al coloanei construite trebuie studiată influenţa turaţiei discurilor distribuitoare, dimensiunile orificiilor şi înclinarea paletelor, distanţa dintre discuri — respectiv înălţimea zonei de liniştire — debitul, raportul fazelor etc. Dintre aceşti factori au fost studiaţi influenţa debitului şi a raportului dintre faze.

Rezultate obţinute

În tabela 1 sînt sintetizate rezultatele a 14 experienţe efectuate cu coloana descrisă. În primele opt încercări a fost utilizată ca solvent apa, iar în celelalte benzenul. Rezultatele au servit pentru determinarea numărului de contacte teoretice ; ele au fost exprimate sub formă de eficacitate globală, adică prin raportul dintre numărul de contacte teoretice şi reale, exprimat în procente.

Numărul de contacte teoretice a fost determinat pe cale grafică, considerîndu-se, în domeniul de concentraţii în care s-a lucrat, că cei doi componenţi sînt total nemiscibili, în care caz linia de operaţie devine o dreaptă. Pentru construcţia curbei de echilibru au fost folosite datele din literatură [17], iar pentru domeniul concentraţiilor mici au fost determinate în laborator. Rezultatele sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Acid acetic	
	Strat apă, %	Strat benzen, %
1	1,00	0,0169
2	1,94	0,0396
3	2,90	0,0736
4	3,77	0,111
5	5,58	0,213
6	6,77	0,282

Din tabela 1 reiese că încercările au fost realizate cu debite variind între 500 şi 4 500 kg/m²/h. Consumul specific de solvent a fost cuprins între 0,5 şi 1,9. Trebuie amintit că în ultimele şase experienţe de extracţie a acidului acetic din apă cu benzen, datorită valorilor foarte mari ale constantei de repartiţie — cuprinse între 20 şi 60 — dreapta de operaţie intersectează curba de echilibru. Pentru evitarea acestui fapt ar fi fost necesare consumuri specifice de solvent de aproximativ 10.

Variaţia eficacităţii globale funcţie de consumul specific de solvent este reprezentată în figura 7, din care rezultă că la extracţia acidului acetic din benzen cu apă (curba *A*) eficacitatea scade cu creşterea consumului specific de solvent. Eficacitatea globală are valori în jurul a 32%. În cazul extracţiei acidului acetic cu benzen din apă (curba *B*), eficacitatea este mică, avînd valori de 8%.

Tabela 1

Nr. crt.	Mărimi măsurate					Mărimi calculate					
			Acid acetic								
	S^*, kg	R, kg	Soluţie iniţială, %	Extract, %	Rafinat, %	S'/R'	n	U'_D, kg/m²/h	U'_C, kg/m²/h	U'_D/U'_C	η
1	13,05	13,01	8,48	7,64	0,0281	1,996	1,92	2 920	3 200	0,912	32,1
2	10,77	8,46	8,48	6,32	0,0292	1,390	1,89	1 900	2 640	0,720	31,5
3	14,27	6,56	8,48	3,74	0,0393	2,380	1,64	1 472	3 500	0,421	27,3
4	10,58	7,78	8,48	5,88	0,0458	1,485	1,82	1 750	2 594	0,673	30,3
5	7,87	4,51	5,84	3,11	0,0237	1,852	1,65	1 043	1 930	0,541	27,5
6	13,45	7,58	5,84	3,16	0,0454	1,884	1,50	1 750	3 300	0,531	25,0
7	5,00	8,87	5,84	9,23	0,0433	0,598	1,91	2 000	1 227	1,630	31,9
8	16,18	5,84	5,84	2,16	0,0292	2,84	1,44	1 346	3 970	0,339	24,1
9	2,23	4,85	9,04	0,394	8,87	0,506	0,46	547	1 080	0,506	7,67
10	10,11	7,62	9,55	0,393	9,05	1,470	0,50	2 485	1 693	1,470	8,28
11	9,76	18,36	5,02	0,161	4,90	0,558	0,52	2 390	4 280	0,558	8,63
12	11,18	11,55	5,02	0,149	4,87	1,000	0,26	2 645	2 650	1,000	4,3
13	9,37	19,21	5,02	0,139	4,92	0,518	0,27	2 297	4 476	0,513	4,57
14	16,77	14,78	5,02	0,176	4,83	1,193	1,07	4 120	3 450	1,193	17,8

* Solventul a fost liber de acid acetic.

Efectul variaţiei raportului fază dispersă : fază continuă asupra eficacităţii globale este înfăţişat în figura 8. Din ambele serii de încercări rezultă o creştere a eficacităţii cu creşterea raportului.

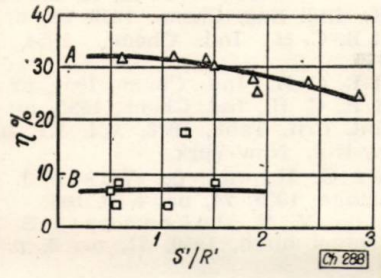


Fig. 7. Relaţia între eficacitate şi consum specific de solvent.

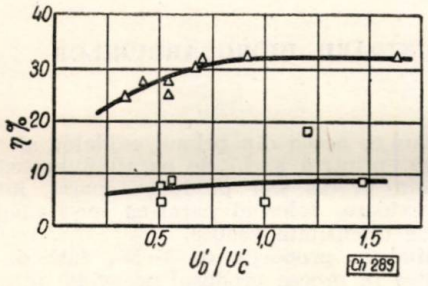


Fig. 8. Relaţia între eficacitate şi raportul fazelor.

Figura 9 exprimă variaţia eficacităţii globale funcţie de debitul (viteza masică) fazei disperse. Eficacitatea aparatului de extracţie creşte cu creşterea debitului de fază dispersă, pînă la o anumită limită.

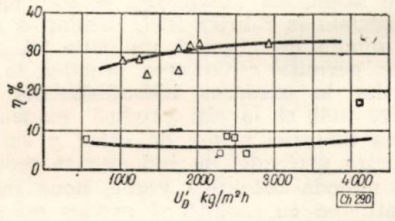


Fig. 9. Relaţia între eficacitate şi debitul fazei disperse.

Aceste date scot în evidenţă cîteva aspecte cantitative ale condiţiilor de funcţionare a aparatului. Tot atît de importantă este comparaţia între aceste rezultate şi rezultatele obţinute cu alte aparate asemănătoare. Folosind clasificarea făcută de R. C. H. Pratt, aparatul construit poate fi încadrat în categoria contactoarelor diferenţiale, mecanice, cu separarea fazelor prin diferenţă de densitate. Tot din această categorie face parte contactorul lui Reman [18], format din discuri rotative pline, care închid numai o parte din secţiunea coloanei, şi din şicane circulare orizontale (fig. 10).

Lucrînd cu amestecul ternar apă — *n*-butilamină — petrol, cu distanţe între discuri de 60—200 mm, la turaţii de 230 rot/min, Reman şi van de Vusse au obţinut eficacităţi cuprinse între 2,8 şi 7,5% ; la turaţii de 500 rot/min eficacitatea a crescut pînă la 16%. Folosind o metodă originală, Kafarov [19] compară rezultatele obţinute de diverşi cercetători, cu diferite tipuri de coloane, printre care şi contactorul Reman. Comparînd rezultatele obţinute în prezenta lucrare cu rezultatele lui Reman şi cu datele comparative din lucrarea lui Kafarov, reiese că eficacitatea contactorului descris este superioară coloanelor cu stropire, cu umplutură, sau celor prevăzute cu site, cilindru rotativ, discuri rotative, agitatoare etc.

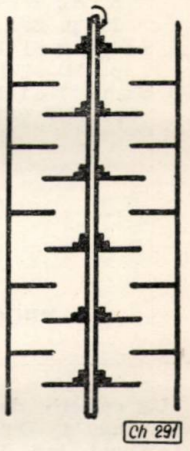


Fig. 10. Contactor Reman.

Rezultatele şi concluziile acestei lucrări nu sînt complete ; prin variaţia altor factori s-ar putea stabili condiţii în care eficaictatea globală a contactorului să fie cu mult mai mare. Studiul acestor factori va forma obiectul unor alte lucrări.

Concluzii

În lucrare a fost prezentat un nou tip de coloană pentru procesul de extracţie lichid-lichid.

Aparatul face parte din categoria contactoarelor diferenţiale, mecanice, cu separarea fazelor prin diferenţă de densitate.

Au fost efectuate încercări de laborator cu amestecul ternar apă — acid acetic — apă şi au fost obţinute valori ale eficacităţii globale de 32%.

Notaţii

Cantitatea de solvent, kg — S ;
Cantitatea de soluţie iniţială, kg — R ;
Cantitatea de soluţie liberă de acid acetic, kg — R' ;
Cantitatea de solvent pur, kg — S' ;
Debitul de fază dispersă liberă de acid acetic, kg/m²/h — U'_D ;
Debitul de fază continuă liberă de acid acetic, kg/m²/h — U'_C ;
Numărul de contacte teoretice — n ;
Eficacitatea globală, % — η.

BIBLIOGRAFIE

1. Treybal R. E., Liquid extraction, ed. 1, 1951, Mc. Graw-Hill, New-York.
2. Kasatkin A. G., Procese şi aparate, 1960, Moscova.
3. Bratu E., Extracţia lichid-lichid, Manualul inginerului chimist, vol. IV, Ed. Tehnică, 1954, Bucureşti.
4. Ţiborowski Ia., Procesele tehnologiei chimice, 1958, Leningrad.
5. Cremer H. W., Davies T., Chemical Engineering Practice, vol. V, 1958, ed. 1, Londra.
6. Cornish R. E., Archibald R. C., Murphy E. A., Evans H. M., Ind. Eng. Chem., 1934, *26*, p. 397 (citat în [11]).
7. Scheibel E. G., Chem. Eng. Progr., 1948, *44*, p. 681—771 (citat în [11]).
8. Scheibel E. G., Ind. Eng. Chem., 1950, *42*, p. 1947 (citat în [11]).
9. Scheibel E. G., Karr A. E., Ind. Eng. Chem., 1950, *42*, p. 1043 (citat în [11]).
10. Thornton J. P., Brit. Chem. Eng., 1958, *3*, nr. 5, p. 247.
11. Chantry W. A., von Berg E. L., Wiegandt H. F., Ind. Eng. Chem., 1955, *47*, nr. 6, p. 1153.
12. Goldberger W. M., Benenati R. F., Ind. Eng. Chem., 1959, *51*, nr. 5, p. 641.
13. Potnis G. V., Rijavat H. C., Doraiswany L. K., Ind. Eng. Chem., 1959, *51*, nr. 5, p. 645.
14. Pratt R. C. H., Ind. Chem., 1954, nr. 9-10, p. 475.
15. Pratt R. C. H., Ind. Chem., 1954, nr. 12, p. 597.
16. Pratt R. C. H., Ind. Chem., 1955, nr. 1-2, p. 63.
17. * * *, Int. Crit. Tabl., 1928, vol. III, p. 404, Mc. Graw-Hill, New-York.
18. Reman G. H., van de Vusse J. G., Génie Chimique, 1955, *74*, nr. 4, p. 106.
19. Kafarov V. V., Jukovskaia S. A., Jurnal prikladnoi himii, 1958, *31*, nr. 3, p. 376.

PROCEDEU ŞI INSTALAŢIE PENTRU INIŢIEREA OXIDĂRII HIDROCARBURILOR

Un colectiv de cercetători de la ICECHIM, format din ing. I. Drimuş, dr. G. Ioanid, ing. Al. Drăguţ, ing. V. Dumitrescu şi ing. P. Dumitrescu, a căutat să folosească radiaţiile ionizante la iniţierea reacţiei de oxidare în lanţ a hidrocarburilor, operaţie efectuată în mod obişnuit industrial pe cale catalitică.

Pentru aceasta, într-o primă etapă, în cadrul lucrărilor efectuate la ICECHIM s-a pus la punct un procedeu de iniţiere a reacţiei de oxidare a parafinei tehnice cu ajutorul radiaţiilor ionizante — procedeu care prevedea preiradierea parafinei, operaţie în care se formau centri activi necesari la amorsarea reacţiei de oxidare în lanţ, într-o fază imediat următoare. După acest procedeu, întreaga cantitate de parafină proaspătă sau reciclată care intră la oxidare trebuie să fie iradiată cu o doză de radiaţii bine stabilită, ceea ce presupunea o sursă de radiaţii destul de puternică.

Noutatea procedeului, care se poate desfăşura şi continuu, constă în esenţă în preiradierea continuă a parafinelor încălzite într-un anumit grad (determinat de puterea sursei şi durată) pentru crearea de centri activi suficienţi (radicali liberi oxigenaţi, peroxizi etc.). Sursa radioactivă este aşezată în adăpost ; parafina preiradiată trece apoi în instalaţia continuă de oxidare cu aer, fără catalizator chimic, situată în afara adăpostului, după care produsul oxidat brut este prelucrat în condiţii cunoscute, c,u reciclarea cvasicontinuă a părţii neoxidate.

În condiţiile acestei lucrări caracterizată „invenţie", primul oxidator din serie primeşte parafină preiradiată care, oxidată cu aer, atinge o cifră de peroxizi care permite în continuare autooxidarea parafinei, în restul de oxidatoare.

Ca urmare a cercetării procesului de oxidare în mediu de radiaţii, s-a constatat că el se deosebeşte de procesul de oxidare catalitică prin aceea că, concentraţia de peroxizi este de 20—30 ori mai mare (în punctul maxim al curbei cinetice) decît în cazul procesului catalitic.

În încercările făcute ulterior, autorii invenţiei au stabilit că cifra de peroxizi a parafinei, care permite autooxidarea, se păstrează convenabil chiar în afara oxidatorului un timp îndelungat. Această instalaţie a permis autorilor să anunţe iniţierea oxidării discontinue sau pe aceea din primul oxidator al sistemului continuu, printr-o şarjă de parafină preoxidată, preluată din proces sau produsă separat, într-un vas de peroxidare, folosind parafina preiradiată de o sursă de intensitate redusă.

Folosind în proporţie de 3—5% faţă de parafina care intră în proces produsul preoxidat rezultat după circa patru ore de oxidare după iradiere — în scopul iniţierii reacţiei de oxidare — se obţin aceleaşi rezultate ca şi în cazul cînd se iradiază întreaga cantitate de materie care intră în procesul de oxidare. Această nouă observaţie a condus pe inventatori la simplificarea instalaţiei de iradiere, valabilă pentru prima variantă, micşorîndu-se sursa de radiaţii de 50 ori şi cu aceasta şi investiţiile pentru amplasare şi protecţie.

Încercările în prima variantă au fost efectuate într-o instalaţie pilot, iar cea de-a doua lucrare, caracterizată de asemenea „invenţie", a fost aplicată pe scară industrială la fabrica SIN, urmînd a se realiza economii anuale de circa 3 milioane lei. Aplicarea investiţiilor permite renunţarea practică la folosirea catalizatorilor în oxidarea hidrocarburilor la acizi graşi şi eventual şi la alţi produşi oxigenaţi, prin preiradierea materiei prime de către o sursă radioactivă. Durata perioadei de inducţie se reduce mult.

Faţă de metoda catalitică veche, noua metodă bazată pe iniţierea cu radiaţii şi produs peroxidat rezultat chiar din procesul de oxidare prezintă o serie de avantaje, şi anume :

a) înlocuirea catalizatorului — permanganat de potasiu produs de import ;

b) creşterea productivităţii instalaţiei cu circa 30% ;

c) asigurarea funcţionării oxidatoarelor la nivel constant fără să aibă loc astupări ale dispozitivului de dispersie a aerului, aşa cum se întîmpla anterior în procedeul catalitic datorită şlamului de mangan ;

d) o separare bună a Nes I după saponificare ca urmare a faptului că nu se mai formează emulsii, ceea ce asigură creşterea productivităţii. De asemenea, separarea bună a Nes I micşorează sarcina cuptorului de tratare termică, prin acesta trecînd un săpun mai curat ;

e) obţinerea de acizi graşi fără urme de mangan care pot căpăta şi utilizări speciale.

CROMATOGRAFIE EXPERIMENTALĂ DE GAZE

VII. DETECTORII

D. Săndulescu

Componenţii eluaţi în curentul de gaz purtător (faza mobilă) sînt puşi în evidenţă calitativ prin diferite dispozitive de detecţie ; semnalul detectorului permite în general şi determinarea cantitativă a concentraţiei componenţilor (v. VIII).

Trebuie remarcat că, din punct de vedere constructiv, detectorul constituie *partea esenţială* a instalaţiei de cromatografie a gazelor, care determină sensibilitatea şi precizia metodei.

După cum s-a subliniat în articolele precedente (v. III, IV, V), caracteristicile detectorului fixează alegerea gazului purtător şi determină posibilităţile de utilizare a unui tip anumit de coloană — cu umplutură sau capilară — după valoarea sensibilităţii. Într-o oarecare măsură, datele constructive ale instalaţiei şi performanţele ei, ca posibilităţile de menţinere constantă a debitului şi a temperaturii, sînt fixate de alegerea unui anumit tip de detector.

În acest articol ne vom limita la o prezentare principială a detectorilor cunoscuţi, insistînd asupra posibilităţilor de montare a unor detectori simpli dar cu caracteristici suficient de bune, impuse de o funcţionare satisfăcătoare a instalaţiei de c.g. În ultima parte se va prezenta schematic principiul de funcţionare a înregistratorilor şi integratorilor utilizaţi în mod obişnuit în tehnica c.g. alături de detectori (fig. 1, *III*).

După cum s-a arătat (v. I), detectorii utilizaţi în c.g. pot fi grupaţi în cele două categorii : *detectori integrali*, al căror semnal corespunde la o însumare a masei totale a componentului care circulă prin celula de măsură, şi *detectori diferenţiali*, al căror semnal corespunde la concentraţia actuală a componentului în faza mobilă. Semnalul detectorilor integrali este reprezentat prin curba în trepte, pe cînd semnalul detectorilor diferenţiali, prin vîrfuri de eluţie ; de la cromatogramele obţinute cu detectorii diferenţiali se poate trece la cromatogramele corespunzătoare detectorilor integrali prin integrare şi invers, prin derivare. Detectorii integrali sînt în general direcţi, cu o singură celulă de măsură, prin care trece faza mobilă, pe cînd detectorii diferenţiali au în general două celule, una de comparaţie, prin care trece gazul purtător pur, şi alta de măsură sau indicatoare, prin care trece faza mobilă.

Se cunosc nenumărate dispozitive de detecţie întrebuinţate în cromatografia gazelor, de la o simplă biuretă pînă la spectrometrele de masă, cu o utilizare mai largă sau specială.

În principiu, detectorii c.g. trebuie să corespundă următoarelor condiţii generale :

a) Tehnica de măsurare să fie identică pentru toţi componenţii probei, independent de natura lor chimică.

b) Sensibilitatea detectorilor trebuie să fie cît mai mare, pentru a permite utilizarea unor cantităţi foarte mici de probă ; după cum s-a arătat, eficacitatea maximă a coloanei se obţine la cantităţi foarte mici de probă, în special în cazul coloanelor capilare, iar pe de altă parte mărirea sensibilităţii permite decelarea urmelor, ceea ce are o importanţă deosebită în controlul purităţii unei substanţe.

c) Volumul mort al detectorului şi spaţiul de legătură între ieşirea din coloană şi celulă trebuie să fie cît mai mici, pentru evitarea difuziunii longitudinale, şi deci lăţirea vîrfurilor şi amestecarea componenţilor separaţi de coloană.

d) Semnalul detectorului trebuie să fie rapid : să urmeze corect şi instantaneu modificarea concentraţiei în faza mobilă, independent de natura componentului.

e) Semnalul trebuie să fie liniar sau cel puţin o funcţie simplă de concentraţia componentului în faza mobilă.

f) Semnalul trebuie să fie suficient de intens pentru a permite înregistrarea directă fără amplificare.

g) Funcţionarea detectorului nu trebuie să modifice compoziţia eluatului, mai ales dacă fracţiunile eluate se culeg în vederea unei identificări ulterioare cu alte aparate, sau în scopuri preparative.

h) Construcţia trebuie să fie simplă, să permită o stabilitate mecanică, termică şi electrică (dacă este cazul) ridicată ; să permită o uşoară înlocuire a elementului sensibil (traductorul).

Fondul liniei de bază (abateri măsurate în μV) şi deplasarea liniei de bază în timp $\left(\text{măsurate în } \frac{\mu V}{h}\right)$ trebuie să fie cît mai reduse.

i) Semnalul detectorului trebuie să fie reproductibil în timp iar influenţa variaţiilor condiţiilor de lucru, ca temperatura şi debitul de gaz, să fie minimă.

j) Detectorul trebuie să funcţioneze într-un interval larg de temperatură.

Detectori integrali

Detectorii integrali sînt utilizaţi într-o mică măsură în tehnica modernă a c.g., deoarece nu îndeplinesc decît într-o mică măsură condiţiile enumerate mai sus. Printre cei mai utilizaţi detectori integrali amintim titrimetrii automaţi, în care faza mobilă patrunde într-o celulă de titrare potenţiometrică, de exemplu *p*H (în cazul acizilor, aminelor volatile) şi redox (în cazul mercaptanilor), sau de titrare colorimetrică ; de asemenea, se pot utiliza celule conductometrice sau se poate determina radioactivitatea.

În cazul cînd componenţii nu pot da reacţii corespunzătoare unei titrări se ard într-un tub de combustie (v. VI) şi bioxidul de carbon rezultat se determină prin titrare *p*H sau prin conductometrie.

Unul dintre cei mai utilizaţi detectori este dispozitivul Janak, aplicabil în cazul hidrocarburilor gazoase ; acest detector fixează alegerea gazului purtător la bioxid de carbon, deoarece trebuie să fie solubil în soluţie alcalină (30% KOH). Componenţii rămîn neabsorbiţi şi se prind într-un azotometru, citind volumul în funcţie de timp. Un asemenea detector a fost utilizat şi descris în lucrarea dr. A. Pop, R. Popescu, M. Barbul (Rev. Chim. 1961, 3, p. 177).

Detectorii Janak perfecţionaţi lucrează la volum constant şi deci presiune variabilă, sau invers, permiţînd o înregistrare a cantităţii de gaz eluată. O condiţie importantă este puritatea bioxidului de carbon, care trebuie să nu conţină gaze neabsorbite (aer) în KOH peste 0,001% (faţă de ~ 1% aer în CO_2 industrial) ; o distilare prelungită sub presiune chiar din butelia de CO_2 permite o eliminare a aerului pînă la puritatea dorită.

Detectori diferenţiali

În tehnica actuală a c.g. se utilizează aproape exclusiv aceşti detectori, care asigură în mare parte condiţiile impuse de o funcţionare bună a instalaţiei.

Se vor enumera toate tipurile de detectori dife-

rențiali, dar prezentarea acestora va fi limitată numai la cîteva tipuri utilizate în mod obișnuit în instalațiile de c.g.

Un detector diferențial ingenios este constituit dintr-o balanță de densitate de gaze, care masoară diferența de densitate între gazul purtător pur și gazul efluent. Traducătorul propriu-zis al aparatului îl constituie un anemometru ; la o identitate a gazelor de comparat, prin anemometru nu circulă gaz, dar la apariția unui component străin balanța se dezechilibrează și curentul de gaz, care trece prin tubul anemometrului, provoacă apariția unui curent termoelectric.

In cazul substanțelor organice, gazele pot fi arse și CO_2 rezultat se poate detecta în gazul efluent prin absorbție în infraroșu ; avantajul deosebit al metodei de ardere a fost discutat în VI.

Detecția diferențială se poate face cu ajutorul unui interferometru ; dezavantajul constă în faptul că măsurătorile trebuie făcute continuu de observator și, pe de altă parte, în mod asemănător cu cazul absorbției în infraroșu, sînt necesare celule cu un volum prea mare pentru a asigura o bună separare.

Un alt detector diferențial se bazează pe variația capacității unui mic condensator cu cărbune activ care adsoarbe componentul și-și modifică constanta dielectrică ; complicațiile de construcție sînt mari, iar detectorul nu are avantaje deosebite față de alți detectori care vor fi descrișI în continuare.

Detectorul cu potențial de suprafață se bazează pe faptul că f.e.m. alternativă apărută între cele două plăci — una fixă și alta vibrantă — ale unui condensator este funcție de natura gazului care trece prin condensator ; detectorul este foarte sensibil, dar are o inerție și o nereproductibilitate ridicată.

Detectori de conductibilitate termică

Principiul de funcționare. Cei mai utilizați detectori în c.g. sînt bazați pe conductibilitatea termică diferită a gazelor ; traductorul este constituit dintr-un fir încălzit electric cu un curent constant și introdus într-o celulă. Pierderea de căldură a firului depinde de conductibilitatea gazului care trece prin celulă ; temperatura firului se modifică și implicit rezistența sa electrică, care este măsurabilă prin metode obișnuite. Denumirea dată de multe ori acestui detector este decatarometru.

În general, detectorul are două celule identice ca geometrie și caracteristici electrice ; astfel se măsoară diferența de rezistență electrică între cele două celule prin care circulă gazul pur și faza mobilă. Procedeul obișnuit se bazează pe utilizarea unei punți Wheatstone care conține celulele și rezistențele de echilibrare; puntea este echilibrată inițial pentru gazul purtător pur și deci apariția unui gaz străin în celula indicatoare are ca efect dezechilibrarea punții. Trebuie remarcat de la început că schimbul de căldură al firului încălzit din celulă se face, în afară de conductibilitatea gazului între fir și perete, și prin convecție (încălzirea gazului), prin radiație și prin conductibilitatea legăturilor electrice ale firului traductor. Prin utilizarea metodei diferențiale, aceste efecte sînt practic anulate.

Coeficientul de conductibilitate termică (λ) este o mărime caracteristică a gazului, definită prin ecuația generală de difuziune :

$$Q = -\lambda S \frac{\delta\theta}{\delta n} t,$$

în care Q reprezintă căldura care trece în timpul t prin suprafața S, sub gradientul de temperatură $\frac{\delta\theta}{\delta n}$

Teoria cinetică a gazelor stabilește următoarele ecuații pentru λ la gaze monoatomice și poliatomice :

$$\lambda = \frac{15}{4}\frac{R}{M}\eta = 1{,}99.10^{-4}\frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2\Omega}\ \frac{\text{cal}}{\text{cm. s. grad}}$$

respectiv :

$$\lambda \simeq \frac{15}{4}\frac{R}{M}\eta\left(\frac{4}{15}\frac{Cv}{R}+\frac{3}{5}\right)=$$

$$= 1{,}99.10^{-4}\frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2\Omega}\left(\frac{4}{15}\frac{Cv}{R}+\frac{3}{5}\right),$$

în care T este temperatura absolută (^{0}K) ; M — masa moleculară ; σ — diametrul de ciocnire (Å) ; η — viscozitatea ; Ω — integrala de ciocnire și Cv — capacitatea calorică molară la volum constant.

Conform acestor ecuații, λ crește cu temperatura și este practic independent de presiune.

Tabela 1 conține valorile coeficientului de conductibilitate și coeficienții de temperatură pentru cîteva gaze. Se observă valoarea mare a coeficientului λ pentru H_2 și He și se pot explica astfel unele inversiuni ale conductibilității termice la temperaturi ridicate (după valorile coeficientului de temperatură).

Tabela 1

COEFICIENTUL DE CONDUCTIBILITATE TERMICĂ λ ȘI COEFICIENTUL DE TEMPERATURĂ $\beta = \frac{1}{\lambda_0}\frac{d\lambda}{dt}$ AI UNOR GAZE *

Gaz	$\lambda.10^5$ cal.cm^{-1}.s^{-1}.grad^{-1}	$\beta.10^2$ grad^{-1} 0—100 °C	Gaz	$\lambda.10^5$ cal.cm^{-1}.s^{-1}.grad^{-1}	$\beta.10^2$ grad^{-1} 0—100 °C
He	34	0,18	CH_4	7,2	0,48
Ne	11	0,24	C_2H_6	4,3	0,65
Ar	3,9	0,30	C_3H_8	3,6	0,73
			C_4H_{10}	3,2	0,72
H_2	41,6	0 27			
N_2	5,81	0,28	C_2H_4	4,2	0,71
O_2	5,89	0,23	C_2H_2	4,5	0,48
Cl_2	1,88	—	$CHCl_3$	1,6	
			CH_2Cl_2	1,6	
			CH_3Cl	2,2	
CO	5,6	0,28	CH_3OH	3,45	
CO_2	3,4	0,48			
HCl	2,7				
H_2S	3,1		C_6H_6	2,1	1
SO_2	2,0				
NH_3	5,2	0,48			
Aer	5,83	0,28			

* Manualul inginerului chimist, vol. II, p. 1689—1691. Editura Tehnică, 1952.

Pentru amestecuri, teoria cinetică a gazelor stabileşte ecuaţii complicate dar, la diluţii mari, corespunzătoare c.g., se poate admite ecuaţia liniară :

$$\lambda = x_1 \lambda_1 + x_2 \lambda_2,$$

în care x_1 şi x_2 sînt fracţiile molare ale celor doi componenţi (fig. 1).

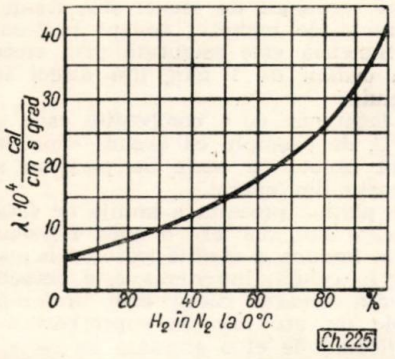


Fig. 1. Conductibilitatea termică a amestecului azot-hidrogen.

În regimul staţionar de funcţionare a celulei detectorului, bilanţul energetic se poate scrie în forma următoare :

$$i^2R = A\lambda\theta \qquad (1)$$

în care $R = R_0 (1 + \alpha t)$ este rezistenţa firului cu coeficientul de temperatură α , la temperatura t ; θ — diferenţa de temperatură $t - t_0$ între fir şi peretele rece ; λ — valoarea medie a conductibilităţii termice a gazului $\left(\text{se poate considera la temperatura } \frac{t + t_0}{2}\right)$ iar A — o constantă de transfer caloric care depinde de geometria celulei.

Pentru un fir de lungime l cu raza r_1, coaxial cu tubul cilindric al celulei cu raza r_2, constanta A devine :

$$A = \frac{2\pi l}{\ln \frac{r_2}{r_1}} . \qquad (2)$$

Trebuie să se observe că ecuaţia (1) presupune că alte efecte de transmisie a căldurii sînt neglijabile.

Pentru eliminarea convecţiei (sub 1%) r_2 trebuie să fie foarte mic, de obicei 3—5 mm ; anularea acestui efect se observă printr-o funcţionare identică a detectorului în poziţia cu firul vertical şi cu firul orizontal.

Din ecuaţia (1) se obţine :

$$\lambda = \frac{1}{A} \frac{i^2 R_0 [1 + \alpha (t_0 + \theta)]}{\theta} . \qquad (3)$$

În figura 6 sînt indicate schemele simplificate ale unei punţi Wheatstone cu celule de conductibilitate termică ; dezechilibrarea punţii se măsoară prin diferenţa de potenţial :

$$\varepsilon = k\, i\, R_0 \alpha\, \Delta t \qquad (4)$$

în care i este curentul de încălzire a firului, Δt — variaţia de temperatură a firului care corespunde la variaţia $\Delta\lambda$ a gazului, iar k — o constantă care depinde de valorile rezistenţelor din punte. Prin diferenţiere, din ecuaţia (3) se obţine :

$$\Delta\theta = - \Delta\lambda\, A \frac{\theta}{i_2 R_0 (1 + \alpha t_0)}$$

şi deoarece $\Delta\theta = \Delta t$ se obţine :

$$\varepsilon = k\alpha\Delta\lambda\, A R_0^2 i^3 \frac{1 + \alpha t_0}{(A\lambda - i^2 R_0 \alpha)^2} =$$

$$= k\alpha\Delta\lambda \frac{1}{\sqrt{\lambda}\,(1 + \alpha t_0)} \sqrt{A\theta^3 R_0 [1 + \alpha (t_0 + \theta)]} \qquad (5)$$

Se observă că ε este proporţional cu $\frac{\Delta\lambda}{\sqrt{\lambda}}$ şi deci cu cît λ al gazului purtător este mai mare, cu atît şi semnalul va fi mai puternic. Astfel, în cazul unei funcţionări identice la o variaţie de $\Delta\lambda = 1\%$, semnalul în H_2 este de 2,5 ori mai mare decît în N_2.

În cazul cînd o parte importantă din căldura schimbată de fir corespunde pierderii prin conductorii electrici, în ecuaţia de bilanţ (1) trebuie să se introducă un termen corespunzător.

Se observă, pe de altă parte, că semnalul detectorului este practic proporţional cu $\theta^{3/2}$, ceea ce a fost verificat experimental.

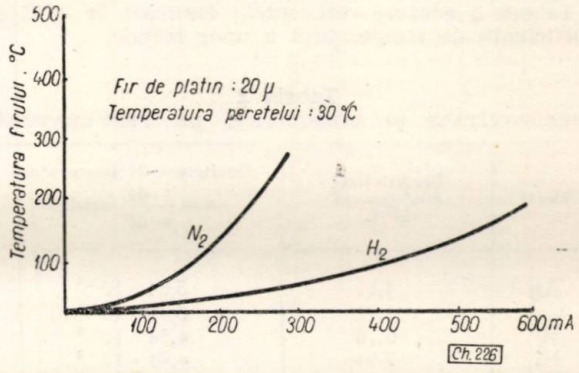


Fig. 2. Variaţia temperaturii firului în curentul de alimentare a punţii în azot şi hidrogen. Fir de platină : 20 μ ; temperatura peretelui : 30°C.

Figura 2 reprezintă variaţia temperaturii firului cu curentul de alimentare, pentru un fir de platină de 20 μ, în celule la 30°C ; temperatura obţinută este bineînţeles mai mică în H_2 decît în N_2 şi deci în cazul H_2 curentul de încălzire trebuie să fie mai ridicat.

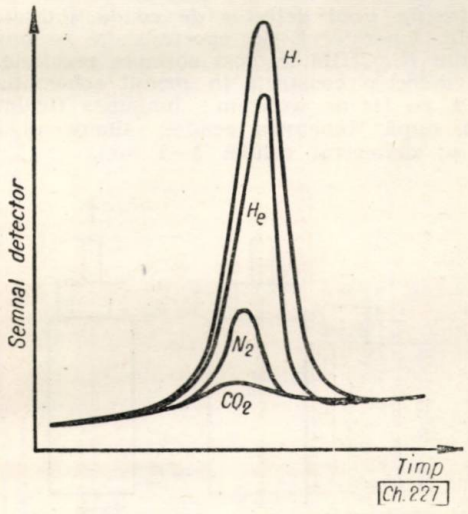


Fig. 3. Variaţia semnalului dat de detector, funcţie de natura gazului purtător.

Figura 3 reprezintă variaţia semnalului detectorului pentru *n*-hexan, în condiţii identice de lucru, dar cu diferite gaze purtătoare.

În concluzie, sensibilitatea detectorului impune utilizarea unei diferenţe mari de temperatură între fir şi perete (curent de încălzire de intensitate ridicată şi detector rece), ceea ce explică mărirea sensibilităţii în analizele c.g. prin utilizarea tuburilor de combustie şi determinarea CO_2 la rece (v. VI). Din acest punct de vedere este indicată utilizarea hidrogenului în raport cu toate celelalte gaze, cu observaţia că pe firul de platină al celulei (sau în coloana de separare) pot avea loc reacţii chimice. Din acest motiv se utilizează în general fire de wolfram sau kovar (Ni, Fe, Co), iar hidrogenul este înlocuit cu heliu.

Trebuie remarcat că utilizarea hidrogenului asigură cea mai mare stabilitate termică şi electrică celulei detectoare, faţă de N_2, CO_2 etc.

Firul traductor trebuie să fie cît mai subţire pentru a mări constanta de transmisie A dată de ecuaţia (2) şi cît mai lung. În cazul unui fir spiralat, expresia constantei A se modifică.

Alegerea materialului trebuie făcută pe baza coeficienţilor de temperatură a rezistenţei electrice, dar în acelaşi timp şi pe baza rezistenţei chimice şi a posibilităţilor de fixare în celulă.

Tabela 2 conţine rezistenţele electrice la 20°C şi coeficienţii de temperatură a unor metale.

Tabela 2

REZISTIVITĂŢI ŞI COEFICIENŢI DE TEMPERATURĂ

Metal	Rezistivitate $\rho \cdot 10^6$ ohm·cm 20° C	Coeficient de temperatură $\alpha = \frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt}$ grad^{-1}
Ag	1,62	$3{,}61 \cdot 10^{-3}$
Cu	1,72	$3{,}93 \cdot 10^{-3}$
W	5,75	$4{,}54 \cdot 10^{-3}$
Ni	7,24	$4{,}91 \cdot 10^{-3}$
Fe	9,78	$6{,}34 \cdot 10^{-3}$
Pt	10,6	$3{,}69 \cdot 10^{-3}$

Se observă că dintre metalele cu o variaţie remarcabilă a rezistenţei electrice cu temperatura, numai wolframul şi platina răspund la condiţiile impuse anterior.

În general se lucrează cu fire de platină de 20—50 μ şi cu fire de wolfram de 10μ (sînt mai rezistente mecanic), ceea ce permite atingerea unor sensibilităţi ridicate; lungimea utilizată este de 60—200 mm.

Construcţia unui detector de conductibilitate termică. În laboratorul de spectrografie — cromatografie din ICECHIM au fost obţinute rezultate bune cu un detector construit în modul schematizat în figura 4, cu fir de wolfram; lungimea firului 60—80 mm, după lungimea celulei; diametrul firului 10—20 μ; diametrul celulei 3—5 mm.

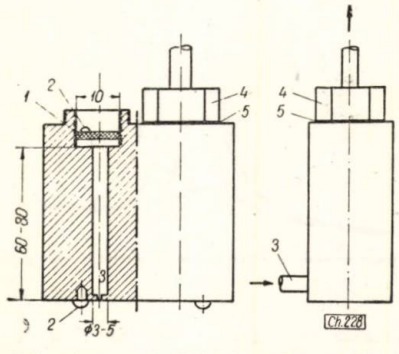


Fig. 4. Schema unui detector de conductibilitate termică:
1 — disc perforat de textolit, ebonit etc.; *2* — şuruburi de fixare a legăturilor electrice; *3* — tub intrare gaze; *4* — capac; *5* — garnitură.

Materialul de construcţie a detectorului: alamă, oţel. Firul de wolfram din celulă a fost obţinut din filamentele de becuri electrice 25 W şi 40 W/220 V; filamentele spiralate sînt întinse, măsurate ca lungime şi rezistenţă (10—20 ohmi pînă la 0,05 ohmi diferenţă) şi prinse mecanic la capete cu fire de nichel groase de 0,8 mm. Firul păstrează o oarecare spiralare care asigură o bună întindere în celulă. Conductorii terminali de nichel sînt fixaţi în şuruburi în discul de material izolant perforat (ebonit, textolit). Simetria este asigurată prin trecerea prin cele două orificii de 1 mm, din discul izolator şi fundul celulei.

Se fac legăturile cu o compoziţie care se topeşte peste 300°C, de exemplu cu argint; capetele conductorilor sînt izolate cu perle de porţelan sau sticlă şi sînt scoase din aparat.

Firul de platină prezintă avantaje de fixare, deoarece se poate lipi, dar are o mică rezistenţă mecanică şi deci impune o atenţie deosebită la manipularea şi fixarea în celulă; întinderea este deosebit de dificilă şi din această cauză este preferabil să se lipească de un arc mic de cupru-beriliu în stare întinsă, atîrnînd de el o greutate de ~ 1 g.

Detectorul construit la ICECHIM funcţionează timp îndelungat pînă la 200°C; înlocuirea este simplă şi ieftină; se curăţă din cînd în cînd cu acetonă, alcool metilic şi tetraclorură de carbon. O construcţie îngrijită asigură o mare stabilitate termică, mecanică şi electrică.

Rezultatele obţinute cu acest detector construit la ICECHIM, referitoare la studiul sensibilităţii şi reproductibilităţii detectorului, vor fi comunicate ulterior; sensibilitatea este de ordinul de mărime al detectorilor furnizaţi industrial.

Fixarea firului traductor se poate face şi printr-o bujie în corpul detectorului, respectînd condiţiile de stabilitate electrică, mecanică şi de simetrie necesare unei bune funcţionări. Trebuie observat că utilizarea unor fire traductoare spiralate des nu poate asigura, în general, stabilitatea celulei, mai ales la temperaturi mari, unde apar fenomene de microfonie. Firul poate fi fixat pe un suport metalic rigid, cu un capac izolant (sau de bujie), ceea ce permite o uşoară scoatere din detector, curăţire şi reparare.

Detectorul trebuie să fie montat rigid în termostatul special sau alături de coloana de separare. Tuburile de legătură între coloană şi celula indicatoare vor fi cît mai scurte şi de diametru mic, sub 1 mm.

În cîteva cazuri au fost utilizaţi detectori de sticlă, cu fire de platină sau wolfram, întinse şi cu o geometrie analogă celor descrise mai sus; termostatarea trebuie făcută cu grijă (± 0,01°C), deoarece din cauza conductibilităţii proaste a sticlei şi din cauza diferenţei dintre coeficienţii de dilatare a sticlei şi a metalului se modifică tensiunea de întindere a firului, ceea ce provoacă instabilitatea liniei de bază.

Conform celor arătate mai sus, pentru anularea efectelor secundare de pierdere de căldură la cele două capete, detectorul trebuie să aibă o simetrie perfectă mecanică, electrică şi termică. Echilibrarea punţii care conţine celulele detectoare este deranjată prin apariţia unei diferenţe de temperatură pe pereţii detectorului, prin modificarea curentului de încălzire a traductorului şi prin modificarea condiţiilor de curgere a gazului. Aceste efecte, ca şi convecţia şi contactele proaste, conduc la o linie de bază instabilă.

În concluzie, pentru o bună funcţionare a detectorului cu conductibilitate termică trebuie să se folosească o termostatare bună (±0,1—±0,05°C), curentul de încălzire trebuie să fie constant (±0,1 mA) şi să se asigure o curgere constantă a gazului (v. III).

În general, detectorii diferenţiali se pot aranja în mai multe moduri; *a)* curentul de gaz trece în

serie prin celula de comparație, coloană și celula indicatoare ; *b)* curentul de gaz trece prin dispozitivul de introducere a probei, coloană, celula indicatoare, trapa de condensare a componenților și celula de comparație ; *c)* curentul de gaz trece paralel prin coloană, celula indicatoare și celula de comparație ; *d)* curentul de gaz are o derivație care ajunge în celula de comparație închisă și altă derivație care trece prin coloana indicatoare.

Nici un procedeu indicat *(a—d)* nu este perfect; simetria de funcționare nu este îndeplinită decît de *b* sau de un sistem în care o derivație a gazului ca probă trece prin coloană și prin celula indicatoare, o altă derivație trece printr-o coloană identică și prin celula de comparație. Cele mai simple sînt sistemele *a* și *d*, folosite cu rezultate bune.

Trebuie remarcat că dacă se adoptă sistemul în serie, este absolut necesar ca celula de comparație să fie de tipul de difuziune sau mixt cu răspunsuri lente (fig. 5 *b* și *c*), față de tipul direct al celulei indicatoare (fig. 5 *a*).

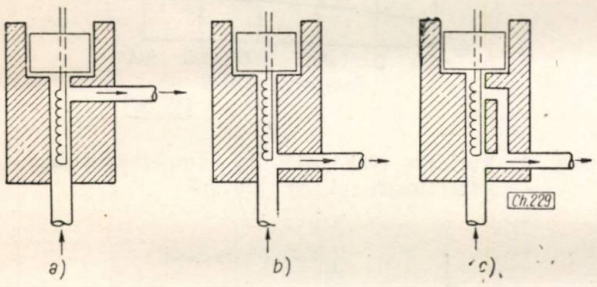


Fig. 5. Tipuri de celule de conductibilitate termică : *a)* în curent direct de gaze ; *b)* prin difuziune ; *c)* mixt.

Puntea electrică a detectorului de conductibilitate termică. Figura 6 reprezintă schemele simplificate ale celor două tipuri de punți posibile, cu celule în serie și în paralel. În cromatografia gazelor nu este corectă folosirea a patru celule, două cîte două legate în serie, deoarece prin aceasta se lungește timpul de răspuns al detectorului.

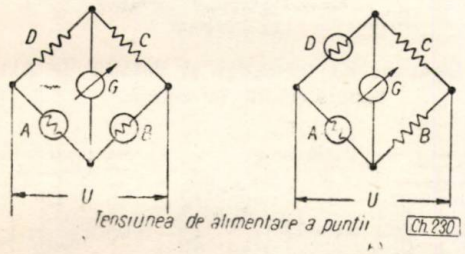


Fig. 6. Schemă simplificată a celor două tipuri de punți utilizate în c. g. :
A,B- celule de conductibilitate termică; *D,C-* rezistență; *G* – aparat de măsură (înregistrator).

Potențiometrele de echilibrare trebuie să fie de o mare stabilitate mecanică și electrică, asigurînd o reglare fină și stabilă; de preferat sînt potențiometrele de precizie elicoidale.

În cazul cînd se folosește ca instrument de măsurare a echilibrării un galvanometru, condiția de sensibilitate și precizie maximă a punții corespunde la toate cele patru brațe egale între ele și egale cu rezistența galvanometrului. Pentru o punte neechilibrată, condiția de sensibilitate maximă corespunde la un raport cît mai mare al brațelor de echilibrare față de celulele traductoare.

Dacă se folosește un instrument potențiometric pentru măsurarea dezechilibrării punții, în cazul montajului *b* cu celulele *A* și *D* în paralel, în condițiile de neechilibru apărute în urma variației rezistenței celulei indicatoare de la

$$R_1 \text{ la } R_1 + \delta R_1 \; (R_1 = R_A = R_D;\; R_2 = R_B = R_C)$$

dezechilibru ε', care corespunde la o creștere a tensiunii aplicate de la U al U', este :

$$\varepsilon' = \left(\frac{R_1+\delta R_1}{R_1+\delta R_1+R_2} - \frac{R_1}{R_1+R_2}\right) U' =$$

$$= \frac{U'\delta R_1}{R_1+R_2}\left[1 - \frac{R_1}{R_1+R_2} - \frac{\delta R_1}{R_1+R_2}\left(1 - \frac{R_1}{R_1+R_2}\right)\right]$$

și cu $R_2 = aR_1$, neglijînd termenii cu δR_1^2 :

$$\varepsilon' \simeq \frac{U'}{a+1}\frac{\delta R_1}{R_1}\left[\frac{a}{a+1} - \frac{\delta R_1}{R_1}\frac{a}{(a+1)^2}\right].$$

Neliniaritatea pentru o modificare δR_1 dată sau valoarea maximă δR_1 pentru o abatere dată x se obține din membrul II al ecuației lui ε' : $\delta R_1 = (a+1)\, R_1 x$ cu $\delta R_1 = 2R_1 x$ pentru $a=1$ (brațe egale), pentru $a>1$ și dacă tensiunea de alimentare U a punții se modifică astfel ca să circule un curent identic prin R_1 (condițiile termice să rămînă nemodificate) :

$$U' = \frac{a+1}{2} U$$

iar sensibilitatea devine :

$$\varepsilon' = \frac{2a}{a+1}\varepsilon .$$

Tabela 3

EFECTUL MODIFICĂRII REZISTENȚELOR DE ECHILIBRARE

a	1	3	5	7	9	19	49
Factorul de creștere a tensiunii aplicate	1	2	3	4	5	10	25
Creșterea de sensibilitate, %	0	50	66,7	75	80	90	96
Neliniaritate relativă	1	0,5	0,33	0,25	0,2	0,1	0,04

Tabela 3 conține datele obținute prin aplicarea ecuațiilor de mai sus. Se observă că sensibilitatea și liniaritatea sînt mărite prin utilizarea unui raport ridicat între rezistențele de echilibrare și traductori, la o creștere a tensiunii de alimentare corespunzătoare.

De fapt, instrumentele de măsură obișnuite — potențiometrele electronice automate — nu au caracter pur potențiometric. La deplasarea către punctul de echilibru, potențiometrul electronic are o impedanță efectivă apropiată de impedanța de intrare a servoamplificatorului și, în general, el se comportă ca un instrument intermediar între galvanometru și potențiometru (dacă nu are o impedanță mare în comparație cu rezistența punții). Din această cauză, studiul teoretic al punților de cromatografie a gazelor este complicat și numai datele experimentale pot stabili calitățile punții.

Figura 7 reprezintă schema electrică a unei punți cu celule de conductibilitate termică. Puntea are potențiometre de reglare grosolană și fină, reductor de sensibilitate pentru măsurarea dezechilibrării etc.

Alimentarea punții se poate face cu o baterie de acumulatoare; curentul obișnuit de alimentare nu

depăşeşte 200—250 mA. Pentru o bună stabilizare a curentului de alimentare, acumulatorul trebuie să aibă o mare capacitate, să fie bine încărcat şi să funcţioneze în tampon. Pentru tensiuni mai ridicate se pot folosi montaje electrice obişnuite cu redresori uscaţi şi cu stabilizatori de curent de tipul varistorilor, de exemplu bareterii, montaţi în serie (curba tensiune-curent a unui fir de fier închis într-un tub cu hidrogen are un palier pentru care

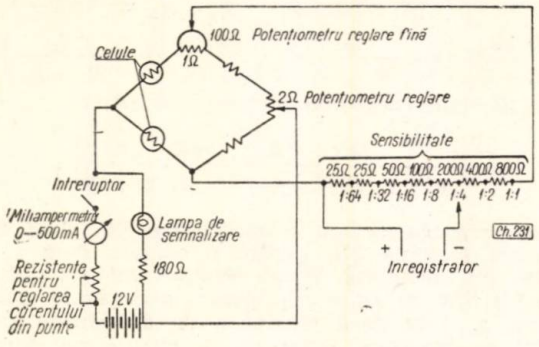


Fig. 7. Schema unei punţi cu celule de conductibilitate termică.

curentul rămîne constant pentru schimbări considerabile ale tensiunii de alimentare).

Utilizarea acumulatoarelor este sigură; rezultatele obţinute sînt bune.

Alimentarea punţii cu un curent alternativ este în general evitată din cauza apariţiei armonicelor superioare, care nu se pot echilibra ; se poate utiliza un asemenea sistem în cazul cînd se dispune de o frecvenţă stabilizată şi de filtre electrice potrivite pentru stabilizarea echilibrării.

Celule de conductibilitate termică cu termistori. Termistorii sînt semiconductori cu coeficient negativ de temperaturi remarcabil şi cu o caracteristică liniară tensiune — curent, dacă temperatura este menţinută constantă. Variaţia rezistenţei cu temperatura se poate reprezenta prin ecuaţia :

$$R = ae^{b/T}$$

Coeficienţii de temperatură ai rezistenţei sînt de aproximativ zece ori mai mari decît în cazul metalelor (în valoare absolută).

Din punct de vedere chimic, termistorii sînt oxizi metalici (Co, Cu, Fe, Mg, Ni, Sn, Ti, U, Zn), presaţi din pulbere după o tehnică anumită. Este important să remarcăm că termistorii nu sînt uniformi, nu au caracteristici constante în timp, iar coeficientul de temperatură al rezistenţei, care este aproximativ 1—5%/grad la temperatura camerei, se reduce la jumătate la 150°C.

Figura 8 ilustrează această comportare a termistorilor la creşterea temperaturii în comparaţie cu platina.

Alegerea termistorilor în cromatografia gazelor se face pe baza următoarelor considerente : rapiditate în răspuns, compatibilitate cu restul punţii electrice, dimensiuni (2—3 mm) şi calităţi mecanice. Montarea termistorilor se face după indicaţiile din figura 9, într-un capac de fixare care permite manipularea simplă.

Celula are un volum mic, ceea ce permite atingerea unei sensibilităţi ridicate; trebuie subliniat că un asemenea detector se poate folosi cu rezultate foarte bune la temperatura camerei, după arderea hidrocarburilor la CO_2 (după cum a fost arătat).

Dezavantajul principal este nestabilitatea în timp — lipsa uniformităţii lor — care să se preteze la o montare potrivită a punţii de măsură.

În cazul utilizării termistorilor se recomandă montajul *a* din figura 6, care asigură o independenţă bună în raport cu variaţiile de temperatură.

Detectori de înaltă sensibilitate

Unul dintre detectorii des utilizaţi în tehnica cromatografiei gazelor se bazează pe variaţia tempe-

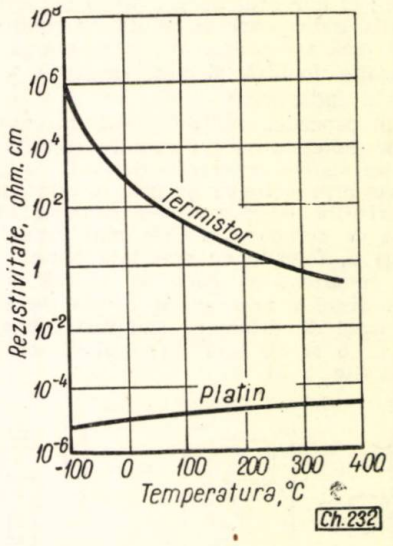


Fig. 8. Variaţia rezistenţei cu temperatura la termistori şi la platină.

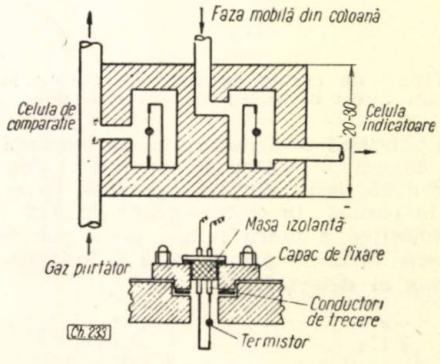


Fig. 9. Detector cu termistor şi detaliu de fixare a termistorului în celulă.

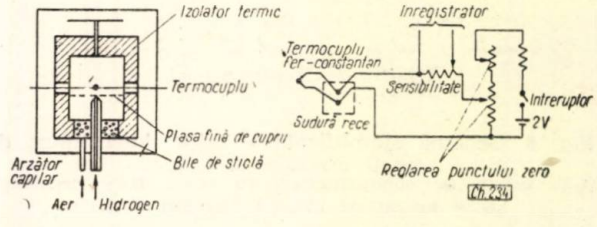


Fig. 10. Detectorul cu flacără şi circuitul electric corespunzător.

raturii flăcării hidrogenului în momentul apariţiei unei substanţe organice.

În cazul cînd se cercetează derivaţii halogenaţi, hidrogenul, care ar forma HCl, se poate înlocui cu oxid de carbon. Hidrogenul arde la ieşirea din coloană într-un spaţiu bine protejat de influenţe exterioare; un termocuplu situat deasupra flăcării permite măsurarea şi înregistrarea temperaturii cu ajutorul montajului electric indicat în figura 10.

Detectorii cu ionizare de flacără permit atingerea unei înalte sensibilităţi şi se bazează pe apariţia ionilor în flacăra de hidrogen (1 ion la 2 000 mo-

lecule). Ionii sînt captaţi de un electrod negativ şi curentul măsurat prin puntea cu tuburi electrometrice, indicată în figura 11, permite înregistrarea semnalului.

Nu se pot detecta CO, CO_2, COS, CS_2; sensibilitatea creşte aproximativ cu numărul de atomi în molecule.

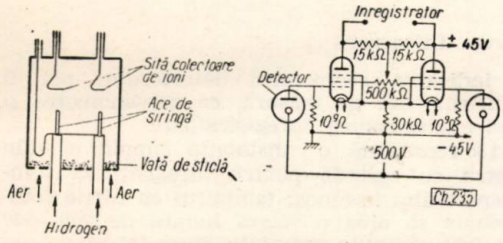


Fig. 11. Schema unui detector cu ionizare de flacără şi a montajului electric corespunzător.

Detectorul cu ionizare se bazează pe efectul ionizării gazelor produse de radiaţiile β, emise de o sursă radioactivă, ^{226}Ra sau ^{90}Sr. Curentul de saturaţie apărut trece între cei doi electrozi, între care este aplicată o diferenţă de potenţial constantă de 100 — 300 V, după cum este indicat în figura 12. Cei doi curenţi de ionizare apăruţi în cele două celule au sensuri opuse şi curentul rezultat este măsurat electrometric, amplificat şi înregistrat.

Curentul de ionizare este insensibil la variaţii de debit, dar sensibil la variaţii de presiune şi temperatură.

Alţi detectori moderni cu curenţi de ionizare se bazează pe potenţialul de ionizare ridicat al argonului şi al heliului, care pot servi ca gaze purtătoare; ca surse de ionizare se utilizează ^{90}Sr, ^{226}Ra sau T_2 (tritium) cu o activitate de la 10 la 80 milicurie. Tensiunea aplicată între electrozi atinge 2 000—3 000 V. Atomii de Ar sau He nu se ionizează, dar trec prin ciocnire cu electronii sursei radioactive în atomi excitaţi, metastabili, dar cu o viaţă relativ

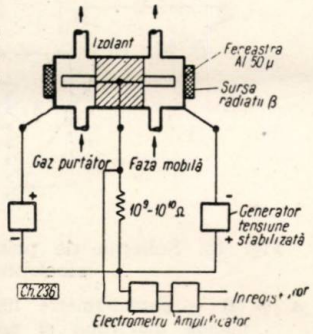


Fig. 12. Schema unui detector cu ionizare cu raze β.

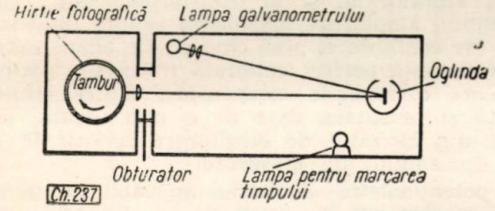


Fig. 13. Înregistrator fotografic.

lungă faţă de 10^{-9}s, durata ionilor formaţi din moleculele organice.

Pentru Ar energia de excitare este de 11,6 eV (faţă de 15,7 eV, energia de ionizare); atomii excitaţi pot ioniza molecule organice (se formează 1 ion la 10^6 molecule).

Argonul nu poate ioniza H_2, O_2, CO, N_2, CH_4, H_2O, CO_2, după cum se poate observa din valorile energiei de ionizare conţinute în tabela 4; probabil că

$$S\left(\frac{\text{ml} \times \text{mV}}{\text{mg}}\right) = \frac{A(\text{suprafaţa vîrfului, cm}^2) \times s(\text{sensibilitatea înregistratorului, mV/cm diagrama}) \times v(\text{inversul vitezei de derulare a hîrtiei, min/cm}) \times D(\text{debit de gaz purtător, ml/min})}{w(\text{masa component, mg})}$$

în prezenţa unei substanţe organice în urme, şi aceste gaze se pot ioniza.

Atomii de He excitaţi (energie de ionizare 24,5 eV, faţă de energia de excitare 19 eV) pot ioniza toţi atomii şi moleculele gazelor, afară de neon.

Mecanismul ionizării corespunde următoarelor reacţii elementare:

$$\left.\begin{matrix}\text{electroni}\\ \text{de la sursa de ionizare}\\ \text{energii} \geqslant E\end{matrix}\right\} + \text{He} \longrightarrow \underset{\text{metastabil}}{\text{He}^*\ \text{excitat}} + \underset{\text{energie} < E}{\text{electroni}}$$

$$\text{He}^* + \text{gaze} \longrightarrow \text{He} + \text{ioni}$$

$$\left.\begin{matrix}\text{electroni}\\ \text{de la sursa de ionizare}\\ \text{energie} \geqslant E\end{matrix}\right\} + \text{gaze} \longrightarrow \underset{\text{energie} < E}{\text{electroni}} + \underset{\text{excitate dar neionizate}}{\text{molecule}}$$

Curentul de ionizare 10^{-8} — 10^{-9} A, proporţional cu concentraţia în domenii largi de concentraţii, este independent de natura substanţei, de debit şi de temperatură.

Tabela 4

ENERGIILE DE IONIZARE ALE UNOR GAZE

Gaz	Energia de ionizare, eV	Gaz	Energia de ionizare, eV
Metanol	10,9	Apă	12,8
Etanol	10,6	Oxigen	13,6
Hexan	10,6	Azot	15,5
c-Hexan	9,2	Metan	13,2
Benzen	9,5	Bioxid de carbon	14,4

Dezavantajul principal, de altfel comun tuturor detectorilor cu ionizare, constă în utilizarea sistemului de măsurare electrometric, care are o mică stabilitate; detectorul este de o construcţie foarte simplă dar necesită o aparatură auxiliară costisitoare.

Un alt detector diferenţial se bazează pe utilizarea unei joje de ionizare cu heliu, la presiune redusă; substanţa organică este detectată prin apariţia curentului anodic care se amplifică şi se înregistrează.

Descărcarea în gaze permite detecţia unor cantităţi foarte mici de componenţi străini în gazul efluent; tubul de descărcare are un catod de placă de platină şi un anod format dintr-un fir de platină. Tubul este montat într-o punte Wheatstone alimentată cu 900 V. Dezechilibrarea punţii permite detecţia.

Alţi detectori utilizaţi sînt: spectrometre de masă, spectrometre de rezonanţă magnetică nucleară, fotoemiţători şi fotoionizanţi care au o importanţă limitată la scopuri speciale.

Caracteristicile de comparaţie ale detectorilor

O comparaţie importantă între detectori se poate face pe baza sensibilităţii lor; această caracteristică se defineşte prin limita de detecţie, ţinînd seama de nivelul variaţiilor în linia de bază (fondul liniei de bază).

Tabela 5 permite o comparare între sensibilităţile exprimate prin μg component/ml gaz purtător (c. n.).

Datele din tabela 5 nu reprezintă cele mai bune performanţe obţinute; ele corespund rezultatelor obţinute obişnuit în analiză.

Un alt mod echivalent de reprezentare a sensibilităţii se poate face prin coeficientul de sensibilitate definit prin:

Tabela 5

SENSIBILITATEA DETECTORILOR DIFERENȚIALI

Detector	Sensibilitatea, μg/ml gaz c.n.
Ionizarea de flacără	10^{-8}
Descărcare Ionizare/argon Joja de ionizare	10^{-6}
Catarometru Flacără Ionizare/azot	10^{-4}
Densitate Constanta dielectrică	10^{-2}

Sensibilitatea variază cu natura componentului, cu gazul purtător și cu montajul electric ales; în mod obișnuit, catarometrele au un coeficient de sensibilitate de ordinul miilor.

De sensibilitatea detectorului este legată posibilitatea de întrebuințare a unor cantități mici de probă și deci posibilitatea de utilizare a coloanelor capilare.

O altă caracteristică importantă care trebuie luată în considerare la comparația detectorilor este constanta de timp, dată de rapiditatea de semnalizare a traductorului; detectorul de ionizare cu raze β are o constantă de timp foarte mică, de ordinul

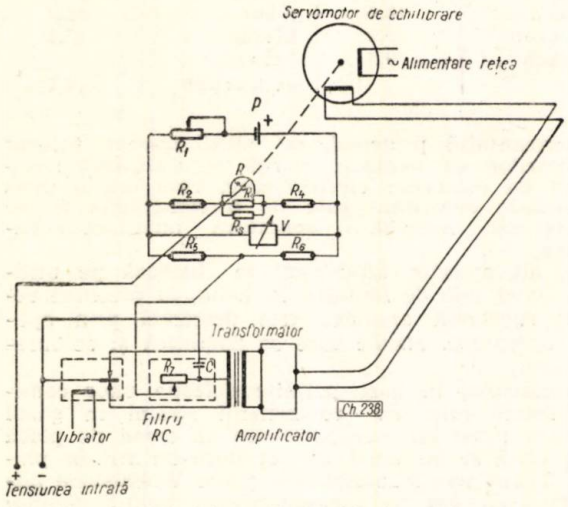


Fig. 14. Schema principială a unui potențiometru înregistrator:

P – pila uscată de alimentare a punții potențiometrului; V – voltmetru pentru măsurarea tensiunii de alimentare; R_1 – potențiometru pentru reglarea tensiunii de alimentare; R_2, R_4, R_5, R_6 – rezistențele punții de măsură; R_3 – rezistența care determină domeniul de măsură al aparatului; R_p – șuntul reocordului de echilibrare R; R_7 – potențiometru pentru semnalul care intră în servoamplificator; C – condensator de filtrare.

10^{-3}s, pe cînd detectorii de conductibilitate termică direcți (fig. 5 *a*) au o constantă de timp între 0,5 și 2 s, iar cei cu difuzie și micști de 20 s, respectiv 10 s (fig. 5 *b* și c). Constanta de timp poate fi determinată prin introducerea consecutivă a unui component la intervale de timp foarte mici.

Volumul detectorului trebuie să fie cît mai mic, pentru obținerea vîrfului de eluție simetric, fără distorsiuni. O condiție pentru obținerea vîrfului simetric este ca raportul între baza vîrfului de eluție w (ca timp) și constanta de timp să fie de ordinul 30 : 1 (egal cu raportul volum gaz corespunzător vîrfului : volum detector).

O caracteristică importantă a detectorilor, nediscutată pînă acum, este relația dintre intensitatea semnalului și parametrii moleculari ai componenților detectați. Această relație va fi discutată ulterior, în cadrul tratării metodelor de analiză cantitativă.

Înregistrarea. Integrarea

Pentru indicarea semnalului detectorului pot fi utilizate instrumente de măsură, ca galvanometre și potențiometre electronice înregistratoare.

Figura 13 reprezintă o instalație simplă a unui galvanometru cu oglindă pentru înregistrarea fotografică a spectrului luminos; tamburul cu hîrtie fotografică trebuie să aibă o viteză liniară de 200—600 mm/h. Au fost obținute rezultate bune întrebuințînd dispozitivul de înregistrare fotografică de la un micropolarograf Heyrovsky, cu modificarea vitezei de rotație a hîrtiei fotografice.

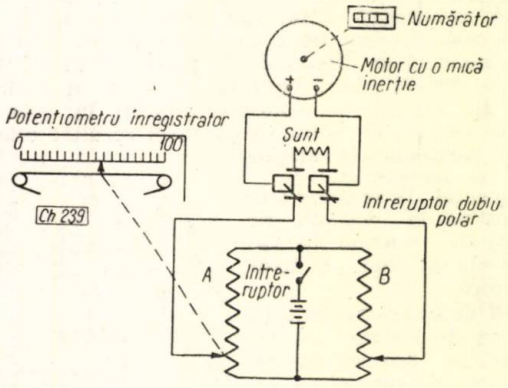


Fig. 15. Schema de principiu a unui integrator electromecanic:

A și *B* – potențiometre liniare de precizie pentru comanda motorului și pentru reglare la zero.

În mod obișnuit, pentru înregistrarea dezechilibrării punții se utilizează potențiometre electronice (compensografe). Figura 14 reprezintă schema de principiu a unui asemenea aparat.

Tensiunea aplicată este transformată prin intermediul vibratorului și al transformatorului; curentul obținut, amplificat, acționează asupra unui servomotor (de echilibrare) pînă cînd acesta aduce cursorul pe o rezistență perfect calibrată (reocord), într-o poziție care corespunde compensării dintre tensiunea aplicată și tensiunea dată de o pilă uscată. Rezistențele din circuitul de echilibrare servesc la limitarea domeniului de măsurare.

Un potențiometru electronic aplicabil în cromatografia gazelor are o scară de 0—2,5 mV sau de 0—5 mV, observînd ca o condiție esențială viteza de parcurgere a scalei, care trebuie să fie de maximum 1 s.

Rezultate bune au fost obținute cu potențiometre electronice pentru înregistrarea temperaturii.

Pentru integrarea vîrfurilor cromatografice se pot folosi integratori mecanici, electromecanici și electronici. Figura 15 reprezintă schematic un integrator electromecanic ușor de confecționat. Cursorul potențiometrului de precizie *A* este cuplat mecanic de indicatorul potențiometrului înregistrator.

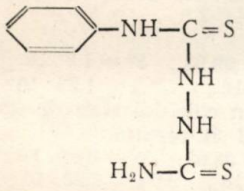
Tensiunea aplicată astfel motorului de curent continuu, cu o mică inerție, este funcție liniară de potențialul de dezechilibrare al punții. Rezistorul *B* servește la stabilirea poziției de zero a numărătorului.

COMPORTAREA IONULUI DE ARGINT FAȚĂ DE DOI REACTIVI DIN CLASA MERCAPTANILOR

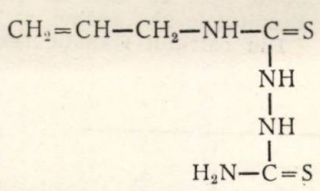
E. Popper, L. Proinov și R. Crăciuneanu

Această notă completează studiul întreprins asupra comportării cationilor din grupele I și a II-a analitică. Obiectivul principal al cercetărilor este înlocuirea hidrogenului sulfurat ca reactiv de grupă, cu unul dintre cei cinci reactivi organici din clasa mercaptanilor față de care a fost urmărită comportarea analitică a cationilor din grupele întîi și a doua; totodată se studiază elaborarea unei noi scheme de separare a acestor cationi.

Reactivii organici folosiți sînt amide mono- sau disubstituite ale acidului hidrazin *N-N'*-bistiocarbonic. În completarea studiului s-a prezentat comportarea lui față de monofenil- și monoalil-hidrazo-dicarbon-tioamida :



Greutate moleculară = 216, 324



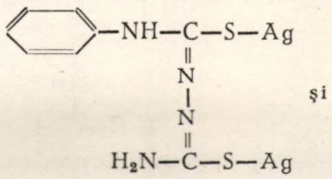
Greutate moleculară = 190, 294

Cu acești reactivi, în soluții alcoolice, ionul de argint Ag^+ formează două feluri de combinații greu solubile, în funcție de condițiile de precipitare, și anume :

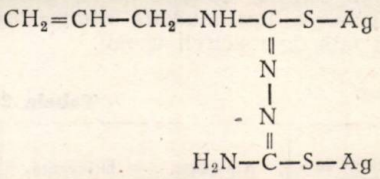
— dacă precipitarea se efectuează în prezența unei oarecare cantități de acetat de sodiu, se obține un precipitat de culoare brun-neagră, greu filtrabil, cu aspect neomogen ;

— dacă adăugarea de acetat se face după adaosul de reactiv se obține un precipitat alb amorf.

Formulele probabile ale combinațiilor de culoare închisă sînt următoarele :



și



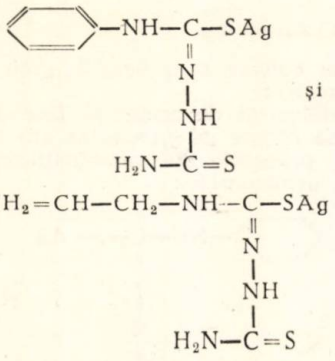
Ele au fost deduse prin analogie cu formula stabilită prin analize efectuate asupra combinației argintului cu mononaftil- și bisfenilamida acidului hidrazin *N-N'*-bistiocarbonic [1].

Încercările de stabilire a constituției combinațiilor argintului cu monofenil- și monoalil-hidrazo-dicarbon-tioamidă au condus la o valoare apropiată de cifrele prevăzute teoretic pentru diferiți componenți ai sub-

Tabela 1

Reactivul	Combinația Ag cu fenil, forma neagră	Combinația Ag cu fenil, forma albă	Combinația Ag cu alil, forma neagră	Combinația Ag cu alil, forma albă
HNO_3 concentrat	solubil	solubil	solubil	solubil
HNO_3 diluat	solubil la cald	solubil la cald	solubil la cald	solubil, separă reactiv
HCl concentrat	reziduu alb	solubil la rece	precipitatul suferă o transformare. Reziduu insolubil în NH_3	la rece solubil parțial, la cald integral. Cu NH_3 depune mercaptida galbenă
HCl diluat	reziduu alb	solubil la cald	reziduu alb	solubil la cald
NaOH 30%	insolubil	la fierbere depozit negru	insolubil la cald	la fierbere depozit negru
NaOH diluat	insolubil	la fierbere depozit negru	insolubil la cald	la fierbere depozit negru
NH_4OH concentrat	parțial solubil	insolubil	parțial solubil	insolubil la rece sau cald
NH_4OH diluat	foarte puțin solubil	insolubil	foarte puțin solubil	insolubil
KCN	solubil	solubil	solubil cu exces mare de KCN	solubil

stanțelor. Datorită însă faptului că precipitatele erau neomogene, rezultatele nu au fost suficient de concordante. Neomogenitatea precipitatelor se datorește probabil amestecului celor două forme menționate mai sus.



și

Pentru atingerea obiectivului urmărit — elaborarea unei noi scheme de separare a grupelor analitice I și II — a fost studiată comportarea acestor combinații față de reactivii uzuali.

Tabela 2

Soluție, ml	Ag luat în lucru, g	Ag găsit, g	Diferență, mg	Ag, %	Mercaptidă Ag, g	Δ, %
2,5	0,0270	0,02710	+0,100	100,38	0,08370	+0,38
2,0	0,02160	0 02166	+0,061	100,25	0,06690	+0,25
1,8	0,01944	0,019394	−0,046	99,97	0,05990	−0,03
1,5	0,01621	0,016162	−0,043	99,81	0,04342	−0,19
1,5	0,01621	0,16204	+0,006	100,07	0,04994	+0,07
1,5	,01521	0,016285	−0,075	99,91	0,05005	−0,09
1,5	0,01621	0,016337	+0,127	100,86	0,04999	+0,86
1,3	0,01404	0,014057	+0,017	100,15	0,05046	+0,15
1,0	0,01080	0,10778	−0,022	99,80	0,03329	−0,20
1,0	0,01080	0,010827	+0,027	100,30	0,03344	+0,30

Tabela 3

DOZAREA ARGINTULUI CU MONOALIL-HIDRAZO-DICARBON-TIOAMIDĂ

Soluție, ml	Ag luat în lucru, g	Ag găsit, g	Diferență, mg	Mercaptidă, g	Ag, %	Δ, %
4,0	0,0432	0,043036	−0,164	0,11858	99,62	−0,38
3,5	0,0378	0,037744	−0,056	0,10397	99,85	−0,15
3,5	0,0378	0,037757	−0,043	0,10401	99,89	−0,11
3	0,0324	0,032273	−0,13	0,0889	99,60	−0,40
2,5	0,0270	0,027035	+0,035	0,07447	100,15	+0,15
2,5	0,0270	0,027060	+0,060	0,07454	100,20	+0,20
2	0,0216	0,021545	−0,055	0,05933	99,75	−0,25
2	0,0216	0,021517	−0,083	0,05930	99,67	−0,33
1,5	0,0162	0,016147	−0,053	0,04448	99,68	−0,32
1	0,0108	0,010832	−0,032	0,02981	100,30	+0,30

Rezultatele sînt sintetizate în tabela 1. Pentru un mai aprofundat studiu comparativ, comportarea celor patru mercaptide este prezentată într-o singură tabelă.

Este interesant de remarcat faptul că precipitatele de culoare albă, monosubstituite, sînt integral solubile în acid clorhidric ; aceasta demonstrează că argintul nu este ionizabil prin disociere, deci nu se pune în libertate Ag^+, care ar fi trebuit să precipite cu Cl^-.

Pentru elucidarea formulelor de structură a combinațiilor albe, această comportare va constitui obiectul unui studiu separat.

În urma observațiilor efectuate asupra combinațiilor albe ale argintului cu cei doi reactivi a fost încercată stabilirea unor noi metode de dozare a ionului Ag^+. Încercările au condus la rezultate satisfăcătoare în ceea ce privește precizia de lucru. Nu se recomandă însă dozarea argintului prin precipitare cu fenil- și alilmonoamida acidului hidrazin *N-N'*-bistiocarbonic, deoarece timpul necesar efectuării unei dozări este destul de îndelungat (aproximativ 2—4 ore) ; timpul necesar unei dozări este limitat prin repetata spălare a precipitatelor cu alcool fierbinte pentru îndepărtarea reactivului în exces înglobat.

Metoda de lucru

Probele care conțin ioni de argint se diluează cu un volum dublu de alcool. Se încălzesc pe baia de apă și se precipită cu reactiv alcoolic fierbinte. Se încălzesc din nou 1—3 min în baia de apă adusă la fierbere și se adaugă 3—5 ml acetat de sodiu, soluție alcoolică saturată la rece, agitînd puternic. Dacă se lucrează în absența acetatului de sodiu, rezultatele sînt mici (80—90%). Se filtrează imediat prin creuzet filtrant sau G_4 și se spală de 4—7 ori cu alcool fierbinte, apoi cu eter. Se usucă la vid și se cîntăresc. Rezultatele sînt redate în tabela 2.

Din calculul statistic rezultă :

$M = 99{,}93$; $S^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-2}$; $n = 10$; $P\% = 1{,}23 \cdot 10^{-1}$.

Din calculul statistic (tabelul 3) rezultă :

$M = 99{,}87$; $S^2 = 6{,}65 \cdot 10^{-2}$; $n = 10$; $P\% = 2{,}38 \cdot 10^{-2}$.

Rezultatele determinărilor, prelucrate prin calculul statistic, arată că dozarea argintului prin intermediul celor doi reactivi organici amintiți corespunde întru totul exactității. Durata unei determinări fiind însă prea mare, metoda nu este recomandabilă. Studiul comportării cationilor din grupele I și II analitice, față de cîteva amide monosau disubstituite ale acidului hidrazin *N-N'*-bistiocarbonic în scopul elaborării unei noi scheme de separare a fost astfel încheiat.

Trebuie amintită comportarea cuprului față de bisfenil - hidrazo-dicarbon-tioamidă și comportarea bismutului față de monofenil-alil-mononaftil și bisfenil-hidrazo-dicarbon-tioamidă.

Deoarece comportarea acestor cationi față de reactivii amintiți este analogă comportării față de ceilalți reactivi din aceeași clasă în studiu, nu este necesară prezentarea lor într-o notă specială [2, 3, 4].

BIBLIOGRAFIE

1. Popper E., Popa L., Proinov L., Roman L., Crăciuneanu R., Comportarea unor cationi grei față de cîțiva reactivi organici (sub tipar).
2. Popper E., Proinov L., Crăciuneanu R., Rev. Chim., 1959, nr. 9, p. 527.
3. Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Rev. Chim., 1960, nr. 6, p. 341.
4. Popper E., Junie V., Popa L., Roman L., Clujul Medical, 1960, nr. 2.

R. Simionovici, G. Mihalca şi M. Sterescu: **Contribuţii la dozarea dietilamidei acidului vanilic (Vandid)**

Dietilamida acidului vanilic, dietilamida acidului 4-hidroxi-3-metoxi-benzoic (D.A.V.) cunoscută şi sub denumirea comercială de Vandid, este un medicament folosit ca analeptic respirator.

Studiul sintezei sale efectuate şi în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice a făcut necesară stabilirea unei metode de dozare, rapide şi precise.

A fost încercată, fără succes, titrarea potenţiometrică în mediu alcoolic, cu hidroxid de sodiu, folosind ca sistem de electrozi: stibiu — calomel saturat. Nu a dat rezultate bune nici titrarea potenţiometrică în mediu de alcool metilic-benzen (40 : 60 în volume), cu metoxid de sodiu, folosind ca sistem de electrozi: stibiu — calomel saturat.

Titrarea a decurs în condiţii bune folosind ca titrant metoxid de sodiu în benzen — metanol, D.A.V. fiind dizolvată în dimetil-formamidă. Rezultatele au fost corespunzătoare, atît în prezenţa azo-violetului ca indicator, cît şi potenţiometric, folosind sistemul de electrozi menţionat. La 1 ml metoxid de sodiu 0,1 *n* corespunde 0,0223 g D.A.V. Eroarea metodei nu depăşeşte $\pm 1\%$ (tabela 1).

Nr. crt.	Luat, g	Găsit, g	Eroare
1	0,4032	0,4070	+0,98
2	0,3584	0,3602	+0,50
3	0,3245	0,3225	—0,61
4	0,4145	0,4178	+0,79
5	0,2873	0,2851	—0,76
6	0,2983	0,2999	—0,53

Cu ocazia studiului sintezei D.A.V. a fost necesar să se stabilească şi o metodă cromatografică pe hîrtie care să ofere posibilitatea identificării şi dozării acidului vanilic nereacţionat din D.A.V.

Probele au fost pipetate pe hîrtie Whatman nr. 1 îmbibată cu soluţie tampon de *p*H 8,7 (1 000 ml acid boric 0,1 *M* se amestecă cu 30 ml NaOH *n*). După echilibrare, se developează 7—8 ore cu alcool butilic normal saturat cu apă, la 20°C ($\pm 2°$).

Pentru identificare hîrtia se usucă la etuvă la 70—80°C şi se pulverizează cu acid sulfanilic diazotat (0,45 g acid sulfanilic se dizolvă în 4,5 ml acid clorhidric (d=1,19) prin încălzire pe baie). Se diluează cu apă la 50 ml; o parte din această soluţie se amestecă cu o parte soluţie nitrit de sodiu 4,5 şi se lasă 15 min într-o baie de gheaţă. Înainte de pulverizare se amestecă soluţia cu un volum egal de soluţie carbonat de sodiu 10%.

D.A.V. şi acidul vanilic apar ca pete roşii. D.A.V. are valoare R_f=0,88, iar acidul vanilic are valoare R_f=0,11.

Pentru dozare după eluţia petelor din hîrtie substanţele pot fi dozate folosind aceeaşi reacţie de cuplare cu acidul sulfanilic diazotat.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

M. Sterescu: **Dozarea L-α-amino-β-[4-(4-hidroxi-3-iodo-fenoxi)-3,5-diiodo-fenil] propionatului de sodiu (Tibon, Tiroton) din comprimate.**

L-α-amino-β-[4-(4-hidroxi-3-iodo-fenoxi)-3,5-diiodo-fenil] propionatul de sodiu, sarea de sodiu a L-trirodotironinei, cunoscută şi sub denumirile comerciale de Tibon, Tiroton* etc. este o substanţă de sinteză foarte activă folosită ca antitiroidian. Se administrează sub formă de comprimate care conţin 0,00002 g (20 γ) principiu activ pentru un comprimat.

Cantitatea foarte mică de principiu activ pentru un comprimat face dificilă stabilirea unei metode corespunzătoare de dozare. Dintre metodele încercate (chimice, spectrofotometrice în U.V., fotometrice), metoda fotometrică care foloseste reacţia de cuplare cu acid sulfanilic diazotat, după prealabilă extracţie cu alcool la cald, s-a dovedit a fi cea mai indicată: 10 comprimate (200 γ) sînt suficiente pentru efectuarea unei dozări.

Deoarece a fost observat că prin extracţie cu alcool la cald se dizolvă şi o parte din excipienţii folositi la comprimare (lactoza), etalonul a fost pregătit prin amestecarea principiului activ cu excipienţii respectivi în aceleaşi proporţii în care se găseşte şi în comprimate.

Se cîntăresc 20 de comprimate, se pulverizează şi se cîntăreşte o cantitate de pulbere corespunzătoare la 200 γ principiu activ (*A*). Separat se cîntăreşte o cantitate din etalon, corespunzătoare tot la 200 γ principiu activ (*B*). Pulberile se extrag la cald, pe baie, de 4 ori, cu cîte 20 ml alcool etilic de 96°, timp de 5 min. Extrasele alcoolice se filtrează, prin decantare, în două erlenmayere de 100 ml. Extrasele alcoolice reunite se evaporă pe baie pînă la un volum de 5—6 ml. Se lasă să stea 30 min la temperatura camerei, pentru depunerea lactozei dizolvate la cald, şi se filtrează în două baloane cotate de 10 ml, spălînd filtrele cu alcool pînă la completarea baloanelor la semn.

În trei eprubete notate *A*, *B* şi *C* se pipetează în eprubeta *C* 5 ml alcool, iar în eprubeta *A* şi *B* cîte 5 ml din proba (*A*), respectiv etalonul (*B*). Se adaugă în fiecare eprubetă cîte un ml acid sulfanilic (0,9 g acid sulfanilic se încălzesc pe baia de apă într-un amestec de 9 ml acid clorhidric concentrat (d=1,19) şi 40 ml apă, pînă la dizolvare. Soluţia se diluează cu apă la 100 ml şi un ml soluţie nitrit de sodiu 1%. Se agită un minut şi se lasă încă două minute în repaus. În fiecare eprubetă este adăugat cîte un ml hidroxid de sodiu *n*; se agită şi se adaugă în fiecare eprubetă cîte 5 ml alcool.

Extincţiile se citesc după 3 min de la adăugarea alcoolului, faţă de martor, în cuva de 1 cm grosime, pe filtrul spectral S_{47} (470 mμ).

Cantitatea de Tiroton pentru un comprimat, exprimată în g, se calculează din formula:

$$0{,}00002 \cdot \frac{E_1}{E_2}$$

în care:

E_1 este extincţia probei
E_2 — extincţia etalonului.

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice

* În comprimatele de Tiroton principiul activ este amestecat cu amidon, lactoză, talc şi gelatină.

METODĂ DE OBŢINERE A 2-amino-1-naftol-4-sulfamidei.

Brevet U.R.S.S. 131.354/1960, cl. 12 *g*, 33.

La obţinerea sulfamidelor din sulfoacizi, sub acţiunea pentaclorurii de fosfor sau a acidului clorsulfonic, prezenţa unei grupe oxidril în molecula sulfoacidului necesită în general protejarea ei.

Conform metodei descrise, în cazul obţinerii cloranhidridei acidului 2-nitro-1-naftol-4-sulfonic nu este necesar să fie protejată gruparea oxidril, ceea ce simplifică mult procesul obţinerii sulfamidei.

Pentru obţinerea 2-amino-1-naftol-4-sulfamidei, se tratează direct acidul 2-nitro-1-naftol-4-sulfonic cu un amestec de oxiclorură şi pentaclorură de fosfor, sau cu acid clorsulfonic, iar cloranhidrida obţinută se transformă în 2-nitro-1-naftol-4-sulfamidă şi apoi în 2-amino-1-naftol-4-sulfamidă, după metode cunoscute.

AUTOCLAVE DE ÎNALTĂ PRESIUNE CU DISPOZITIV DE AGITARE CU MOTOR ELECTRIC ECRANAT

Ing. Basia Zalmanovici

Noile probleme ale industriei chimice şi petroliere moderne pot fi rezolvate fie prin punerea în funcţiune a noi unităţi productive, fie prin modernizarea utilajului existent, care să asigure o creştere considerabilă a capacităţii uzinelor.

Una dintre metodele cele mai eficiente de sporire a capacităţii uzinelor constă în intensificarea proceselor tehnologice de bază, prin utilizarea presiunilor înalte şi foarte înalte, a temperaturilor ridicate, a catalizatorilor activi, cît şi prin îmbunătăţirea regimului hidraulic în aparatele cheie.

În industria chimică şi petrolieră modernă, utilizarea presiunii pînă la 100 at este larg răspîndită. Procesele de obţinere a combustibilului lichid prin hidrogenarea păcurii, a răşinilor şi a cărbunilor au loc la 700 at, iar unele materiale plastice cu proprietăţi electroizolante se obţin prin polimerizarea etilenei la presiuni care depăşesc 1 000 at. Industria azotului, a alcoolilor sintetici, a cauciucului sintetic, a benzinei cu cifră octanică ridicată sînt indisolubil legate de utilizarea presiunii înalte, ca o condiţie obligatorie pentru realizarea procesului tehnologic.

Efectele presiunii înalte în diversele procese tehnologice sînt diferite ; astfel, în procesele de cracare, atît de răspîndite, presiunea înaltă măreşte productivitatea utilajului, prin menţinerea masei de reacţie în fază lichidă. Ca urmare, cresc timpii de contact, se ameliorează condiţiile de transfer caloric, iar reacţiile sînt favorizate selectiv, în sensul reducerii reacţiilor secundare.

Utilizarea presiunilor înalte permite ridicarea temperaturii pînă la temperatura critică şi, prin aceasta, duce la creşterea vitezelor de reacţie ; presiunea înaltă duce, de asemenea, la creşterea indicelui de utilizare a căldurii, deoarece deşi conductibilitatea gazelor nu creşte direct cu presiunea, conţinutul caloric raportat la unitatea de volum creşte proporţional cu presiunea. Astfel, conductibilitatea prin hidrogen într-un regim turbulent şi la o presiune de cîteva sute de atmosfere este comparabilă cu conductibilitatea prin metal.

Intensificarea regimului hidraulic duce la ameliorarea transferului de masă.

În prezent, procesele tehnologice la presiuni înalte şi temperaturi ridicate au loc în autoclave, în care agitarea se realizează cu ajutorul unui ax pus în mişcare de o energie mecanică exterioară. Axul agitatorului trece printr-o presetupă pentru a se cupla cu axul motorului sau al reductorului respectiv. Punctul de strangulare a acestor aparate constă tocmai în presetupă

Experienţa exploatării aparatelor cu presetupă arată că la o turaţie de ~ 500 rot/min, la un diametru al axului de 95 mm şi la o presiune în aparat care depăşeşte 15 at, presetupele nu pot fi etanşate ermetic. De aici şi imposibilitatea de a lucra cu substanţe toxice, inflamabile sau corosive.

Un alt neajuns al presetupelor constă în pierderile de energie, atît din cauza angrenajelor, cît şi din cauza frecărilor care au loc în presetupă. Astfel, la utilaje industriale puterea transmisă prin presetupe constituie ~ 40% din cea instalată.

Încercările de a lichida scăpările prin strîngerea presetupei duc de obicei la creşterea consumului de putere, din cauza sporirii frecărilor, deci la o reducere a randamentului.

Dispozitivul de agitare cu motor ecranat înlătură toate dezavantajele menţionate. Punerea în mişcare a agitatorului cu motor asincron ecranat cuplat direct cu axul agitatorului se efectuează pe cale ermetică, iar pierderile de energie din cauza întrefierului sînt mici.

Constructorul nu este limitat în ceea ce priveşte turaţia, presiunea, temperatura şi mediul de reacţie (toxic sau corosiv), asigurîndu-se o securitate absolută în exploatare.

Aparatele pot lucra şi în vid înaintat.

Realizarea tuturor acestor condiţii (presiune, temperatură şi agitare) într-un singur aparat duce la creşteri considerabile ale randamentului de reacţie.

În stadiul actual al tehnicii există autoclave de laborator, de tipul celei reprezentate în figura 1. O asemenea autoclavă a fost proiectată şi realizată pentru prima dată la ICECHIM. Ea constă din autoclava propriu-zisă de laborator, pentru o presiune de 100 at şi un dispozitiv de agitare format dintr-un stator *1*, scufundat într-o baie de ulei răcită cu apă, pentru a preveni aprinderea bobinajului statorului. Statorul se alimentează de la reţea. Rotorul *2* este despărţit de stator printr-un ecran din oţel austenitic, paramagnetic *3*. Statorul formează un cîmp de inducţie magnetică, care trece parţial prin ecran şi imprimă rotorului un moment de rotaţie constantă, care are drept efect rotirea rotorului în sensul rotirii cîmpului magnetic. Rotorul şi agitatorul au un ax unic. Agitatorul este de tip elice.

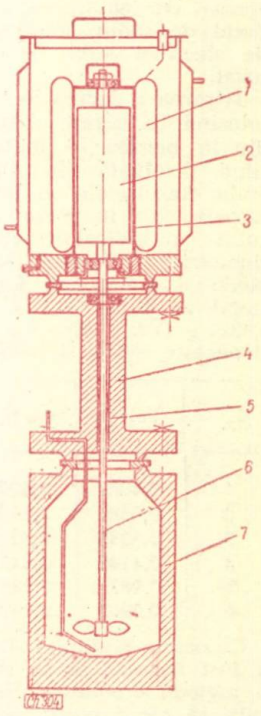


Fig. 1. Autoclavă de înaltă presiune cu dispozitiv de agitare cu motor ecranat :
1 – stator ; *2* – rotor ; *3* – ecran din oţel austenitic paramagnetic ; *4* – gît de răcire; *5* – sifon; *6* – agitator ; *7* – autoclava propriu zisă.

Deoarece autoclavele lucrează la temperaturi înalte, s-a ivit necesitatea de a izola termic motorul ecranat. Acest lucru s-a realizat prin introducerea unui gît de răcire *4* între reactorul propriu-zis şi motor.

Acest gît rezolvă problema termică ; în schimb, pentru a evita bascularea axului, autoclavele se pot construi numai de lungimi mici şi, în consecinţă, de capacitate mică. Al doilea dezavantaj al unor astfel de construcţii este pătrunderea vaporilor din mediul de reacţie în zona rulmentului ; în cazul unui mediu de solvenţi, lubrifiantul se dizolvă şi impurifică astfel mediul de reacţie. Dizolvarea lubrifiantului face ca rulmenţii să lucreze uscaţi. În cazul unui mediu corosiv, sînt atacaţi chiar rulmenţii. Pentru asemenea cazuri se recomandă un lubrifiant spe-

cial, inert la acţiunea agenţilor chimici, şi un rulment de teflon ; se pare că acesta nu dă însă rezultatele aşteptate, din cauza rezistenţei mecanice scăzute.

În cadrul ICECHIM a fost proiectată şi construită o altă autoclavă pentru presiuni înalte, cu dispozitiv de agitare cu motor electric ecranat ; construcţia acesteia înlătură inconvenientele menţionate, permiţînd cu soluţii originale întrebuinţarea unui rulment şi lubrifiant obişnuit ; de asemenea, se realizează o mărire considerabilă a lungimii axului şi astfel a capacităţii autoclavei.

Agitarea cu motor ecranat cuplat direct va putea fi întrebuinţată la : pompe centrifuge de presiuni înalte sau vid înaintat, la pompe cu mercur (unde pierderile de mercur sînt considerabile), la coloane de rectificare rotative, la lucrări care se efectuează sub apă, la suflante pentru circulaţia gazelor fierbinţi, la presiuni înalte (în industria combustibilului lichid şi în industria azotului). Probabil că acest mod de agitare va înlătura transmisiile existente şi presetupele, după cum maşinile-unelte moderne cu motor inclus, mult mai suple în exploatare, au înlăturat pe cele cu transmisie exterioară.

Agitarea cu dispozitiv cu motor electric ecranat deschide căi noi de dezvoltare ramurii construcţiei de aparate şi maşini chimice.

Pe lîngă intensificarea proceselor chimice existente (ceea ce duce la creşteri considerabile de randament) această rezolvare poate servi drept bază pentru crearea unor noi procese tehnologice, inabordabile într-o aparatură inadecvată.

INFORMAŢII ECONOMICE

Uniunea Sovietică

Industria chimică din Uniunea Sovietică se dezvoltă rapid, în conformitate cu sarcinile trasate în cadrul planului de şapte ani. În tabela care urmează se dau o serie de date privitoare la producţia industrială şi de chimicale începînd din anul 1940 :

Produsul	U/M	1940	1959	1960	1965
Fontă	mil. t	14,9	43,0	46,8	65—70
Oţel	mil. t	18,3	60,0	65,3	86—91
Ciment	mil. t	5,7	38,8	45,5	75—81
Ţiţei	mil. t	31,1	129,6	148	230—240
Gaz metan	mrd. m^3	3,4	37,3	47	150
Energie electrică	mrd. kWh	48,3	265,1	292	500—520
Acid sulfuric	mii t	1 600	5 100	5 400	. . .
Îngrăşăminte chimice	mii t	3 238	12 900	13 800	35 000
Fibre chimice	t	11 100	179 400	211 000	666 000

O importanţă deosebită se acordă petrochimiei. Astfel, în anul 1965 industria chimică va prelucra peste 4 milioane t gaze de rafinărie. În plus se vor prelucra în sectorul chimic aproximativ 2,8 milioane t gaz metan pe an, ceea ce reprezintă 4 miliarde m^3.

Paralel cu dezvoltarea industriei chimice, care va creşte de 3 ori în anul 1965 faţă de anul 1958, se dezvoltă construcţia de utilaje pentru industria chimică. Producţia acestor utilaje va atinge în anul 1965 un volum de 3,2—3,4 ori mai mare decît în anul 1958.

În ceea ce priveşte producţia globală a industriei chimice, aceasta a fost în primele nouă luni ale anului 1960 cu 111% mai mare, faţă de aceeaşi perioadă din anul 1959.

★

În Uniunea Sovietică a luat fiinţă o nouă întreprindere de stat pentru comerţul exterior, denumită „Medexport". Noua întreprindere se va ocupa cu exportul de produse farmaceutice şi medicale.

Trebuie menţionat faptul că în ultimii trei ani exportul de produse farmaceutice a crescut cu 42,5%, numărul ţărilor cumpărătoare crescînd de la 21 la 51.

★

În cadrul acordurilor pe anul 1961 Uniunea Sovietică va livra Republicii Cuba, printre alte produse industriale, 3,5 milioane t ţiţei brut, 950 000 t produse derivate din ţiţei şi 200 000 t îngrăşăminte chimice.

★

Uniunea Sovietică şi R. P. Polonă au încheiat un acord pentru livrarea suplimentară a unei cantităţi de 1 miliard m^3 gaz metan şi construirea conductei respective de către U.R.S.S.

Acordurile existente prevedeau livrarea de către U.R.S.S. a unei cantităţi de 300 milioane m^3/an pentru următorii cinci ani.

Gazul metan furnizat de Uniunea Sovietică în R. P. Polonă va fi utilizat la obţinerea îngrăşămintelor cu azot şi a produselor organice de sinteză.

★

Conform datelor comunicate pentru trimestrul I al anului 1961 de către Institutul Unional de Statistică, în industria chimică a Uniunii Sovietice au fost înregistrate importante succese. Astfel, producţia globală a industriei chimice a crescut cu 114% faţă de trimestrul I al anului 1960. Producţia principalelor ramuri ale industriei chimice şi creşterile procentuale faţă de trimestrul I al anului trecut sînt prezentate mai jos :

acid sulfuric — 1,4 mil. t (creştere 104%) ;
îngrăşăminte minerale — 3,7 mil. t (creştere 110%) ;
fibre sintetice şi artificiale — 61 600 t (creştere 125%) ;
utilaje pentru industria chimică — 55,5 mil. ruble (creştere 114%).

În ceea ce priveşte producţia de materiale plastice şi răşini sintetice se înregistrează o creştere de 124% faţă de trimestrul I din 1960.

★

Combinatul siderurgic de la Magnitogorsk va deveni unitatea cea mai complet automatizată din industria siderurgică a U.R.S.S. Cuptoarele înalte sînt complet automatizate, fiind conduse de la distanţă. Începînd din anul 1965 combinatul va produce anual o cantitate de 12 milioane t oţel. Cea mai mare uzină siderurgică existentă în prezent în lume este aceea din localitatea Gary din Statele Unite, avînd o producţie de 8 milioane t oţel/an.

R. P. Bulgaria

Lîngă portul Burgas se va construi cea mai mare rafinărie de țiței din R. P. Bulgaria, care va folosi drept materie primă țițeiul importat din U.R.S.S.

Producția rafinăriei va începe în anul 1963, urmînd ca ulterior să se fabrice tot aici o serie de produse petrochimice: 43 000 t etilenă, 10 000 t polietilenă și altele. Este prevăzută, de asemenea, construirea unei fabrici de cauciuc sintetic cu o capacitate de 30 000 t/an, care va folosi materii prime petrochimice.

★

În munții Sredna Gora, în partea centrală a R. P. Bulgaria, au început lucrările de construcție a unuia dintre cele mai mari combinate din Europa pentru prelucrarea minereurilor de cupru. În apropierea locului de amplasare a noului combinat au fost descoperite zăcăminte care sînt apreciate la 200 milioane t minereuri de cupru. Proiectele diferitelor secții ale combinatului au fost întocmite de specialiști bulgari în colaborare cu specialiști din Uniunea Sovietică și R. S. Cehoslovacă.

Începerea extracției de minereu este prevăzută pentru anul 1963, cînd se vor produce zilnic 24 000 t, respectiv 4 milioane t/an. În anul 1966 producția de minereu va atinge 8 milioane t, iar raportul dintre exploatarea la sol și aceea din subsol va reprezenta 60 : 40.

Combinatul, care va ocupa o suprafață de 2 4 ha, va consuma zilnic 100 000 m^3 apă. Pentru acoperirea acestui consum considerabil, rîul Topolnița va fi amenajat în mod special.

Producția anuală va atinge 140 000 t pirită cupriferă și concentrate de molibden cu un conținut de 16% metal, ceea ce reprezintă o cantitate de 20—22 000 t metal curat. După intrarea în funcțiune cu întreaga capacitate a noului combinat producția de cupru a uzinei „Gh. Dimitrov", cea mai mare uzină de obținere a cuprului din R. P. Bulgaria, va atinge anual 60—65 000 t.

R. S. Cehoslovacă

Industria chimică din R. S. Cehoslovacă se va dezvolta considerabil pînă în anul 1965. Creșterile cele mai mari se vor realiza în producția de cauciuc sintetic, materiale plastice și fibre chimice.

Producția de materiale plastice va atinge, de exemplu, în anul 1965 aproximativ 13,7 kg/cap de locuitor, adică de 5 ori mai mult decît în prezent. Prin folosirea unor cantități sporite de materiale plastice în construcția de vagoane, avioane, ambarcațiuni și mașini agricole, se vor economisi anual 100 000 t metale neferoase.

Cu o producție de 105 000 t fibre chimice în anul 1965 (ceea ce revine la 7.4 kg/cap de locuitor), R. S. Cehoslovacă va depăși cele mai avansate țări capitaliste în producția de fibre chimice pe cap de locuitor. Se vor realiza îndeosebi fibre înlocuitoare de lînă.

Agricultura va primi în anul 1965 de 4 ori mai multe îngrășăminte chimice decît în prezent. Urmează a se dezvolta îndeosebi producția de îngrășăminte complexe (cu azot, potasiu, calciu și fosfor).

La baza programului de dezvoltare a industriei chimice vor sta livrările de țiței din U.R.S.S., care vin să completeze materiile prime existente în țară: cărbuni, gaze naturale și țiței. Pentru prelucrarea celor 6 milioane t de țiței care vor fi livrate anual din U.R.S.S. începînd din anul 1965, se construiește o mare rafinărie lîngă Bratislava. Țițeiul va fi adus pe o conductă de 400 km de la granița cu Uniunea Sovietică.

R. D. Germană

Industria chimică a Republicii Democrate Germane ocupă în lagărul socialist locul al 2-lea, după Uniunea Sovietică. La sfîrșitul anului 1960 creșterea procentuală a industriei chimice față de anul 1958 a reprezentat 20%. Pentru același interval de timp productivitatea muncii a crescut cu aproape 18%.

O creștere importantă au înregistrat-o investițiile. Astfel, în anul 1959 au fost investite mai mult cu 271 milioane mărci decît în anul 1958, iar în anul 1960 investițiile în industria chimică au depășit cu 200 milioane mărci pe acelea din anul 1959. Cele mai importante obiective ale industriei chimice din ultimii ani au fost realizate în cadrul uzinelor de la Schkopau, Bitterfeld și Premnitz, cu ajutorul U.R.S.S. și datorită eforturilor susținute depuse de muncitori și tehnicieni.

★

Noua instalație de fibre poliacrilice (Prelana) din cadrul uzinelor de la Premnitz este un obiectiv important al planului de șapte ani, care prevede o creștere a producției de fibre sintetice de 6 ori, în intervalul 1958—1965.

În această nouă instalație a fost produsă în anul 1960 o cantitate de 45 t fibre înlocuitoare de lînă.

Pentru anii următori se prevede o creștere rapidă a producției, care va atinge în anul 1961 aproximativ 1816 t, iar în 1965 prin construirea unei noi instalații și dezvoltarea celei existente se vor produce 6 000 t fibre poliacrilice.

★

De curînd a fost dat în funcțiune un nou obiectiv al planului de șapte ani, uzina de prelucrare a materialelor plastice de la Schwerin. Uzina va produce diferite articole din materiale termoplastice și termoreactive, de la ambalaje, obiecte casnice și de larg consum pînă la obiecte tehnice și piese pentru mașini-unelte, care se confecționau pînă acum din metal.

În anul 1965 uzina va avea 1 000 muncitori și va prelucra o cantitate de 14 000 t materiale plastice în valoare de 144 milioane mărci.

R. P. Polonă

Industria chimică a Republicii Populare Polone a realizat sarcinile ce-i reveneau în planul de 5 ani — respectiv producția globală — cu două luni și jumătate mai devreme, adică la 15 octombrie 1960. Pînă la finele anului 1960 au fost realizate produse peste plan a căror valoare reprezintă aproximativ 5,5 miliarde de zloți.

Dezvoltarea producției chimice se efectuează într-un ritm extrem de rapid, producția anului 1965 fiind de peste două ori mai mare decît aceea realizată în 1955.

În ultimii cinci ani au fost puse în funcțiune printre altele o uzină de îngrășăminte cu azot, o uzină de sodă, o instalație pentru obținerea cauciucului sintetic, o instalație pentru clorură de polivinil, precum și o instalație pentru caprolactamă.

★

Pentru dezvoltarea industriei chimice din R. P. Polonă se vor aloca în anul 1961 investiții în valoare de 6,7 miliarde zloți, adică cu 25% mai mult decît în anul 1960. Pentru următorii cinci ani se prevede punerea în funcțiune a cel puțin 10 mari obiective ale industriei chimice, dintre care unele au și început să fie construite.

Obiectivul principal pentru anii următori îl reprezintă construirea marelui combinat petrochimic de la Plock. Alte două importante unități, care vor fi date în funcțiune începînd din anul viitor, sînt uzina de electrozi din voivodatul Cracoviei și uzina de fibre sintetice de la Torun.

În anul 1961 se va pune în funcțiune la combinatul Tarnobrzeg o fabrică de acid sulfuric din sulf, cu o capacitate de 100 000 t/an, și va intra în producție o nouă fabrică de celuloză.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Macromolecule

OBȚINEREA POLIAMIDELOR AROMATICE

În Institutul pentru cercetări științifice pentru rășini sintetice din U.R.S.S. au fost studiate condițiile de obținere a poliamidelor prin policondensarea interfacială a diaminelor aromatice cu acizii aromatici bivalenți. Sinteza acestor poliamide în topitură este imposibilă din cauza punctului de topire ridicat.

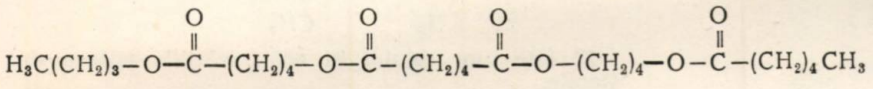
Pe baza considerentelor teoretice s-a ajuns la concluzia că greutatea moleculară maximă va putea fi obținută în mediu acid, prin adăugarea de acid clorhidric la faza apoasă. Sinteza a fost efectuată cu clorura acidului tereftalic, în prezența aminelor aromatice.

Întrucît în mediu acid randamentul în policondensat este mai redus, el poate fi întrucîtva sporit prin variația adecvată a concentrației și a temperaturii.

09—4—026

OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA TETRAESTERILOR LINIARI CA PLASTIFIANȚI PENTRU CLORURA DE POLIVINIL

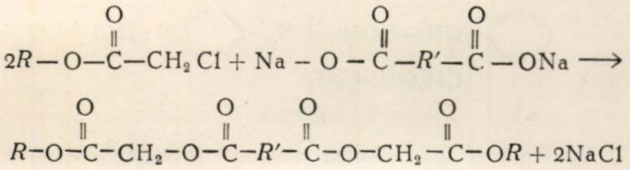
Pe baza unor considerente teoretice, s-a ajuns la concluzia că tetraesterii vor fi adecvați ca plastifianți pentru clorura de polivinil. Proprietăți optime a dovedit produsul :



Se crede că efectul optim se datorește pe de o parte grupelor terminale de hidrocarburi, care constau dintr-o catenă de patru atomi de carbon, pe de altă parte repartizării simetrice a celor patru grupe polare carboxilice în interiorul moleculei liniare.

Obținerea tetraesterilor prin esterificare este foarte dificilă, din cauza reacțiilor secundare care au loc și din cauză că separarea produselor secundare este aproape imposibilă.

Pentru obținerea unor produse bine definite din punct de vedere chimic au fost folosite ca materii prime pe de o parte sărurile de sodiu ale acizilor dicarboxilici, pe de altă parte esterii alchilici sau alicliclici ai acidului monocloracetic, care reacționează după cum urmează :



Reacția are loc la 100—120°C, folosind drept catalizator tri-*n*-butil-amina. Amestecul de reacție se spală cu apă și tetraesterul obținut se distilă la un vid de 1—2° Torr.

Au fost examinate compatibilitatea tetraesterilor cu polimerii, volatilitatea, efectul de plastifiere și rezistența la temperatură joasă ; rezultatele sînt considerate satisfăcătoare.

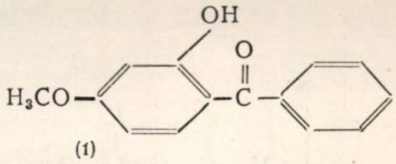
09—4—027

FOLOSIREA COMPUȘILOR PENTRU ABSORBȚIA RAZELOR ULTRAVIOLETE ÎN MATERIALE PLASTICE

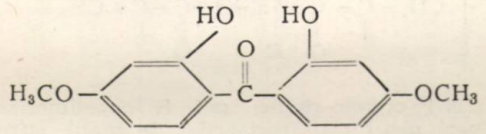
Materialele plastice — respectiv compușii macromoleculari — expuse razelor solare se degradează. Această degradare se manifestă pe de o parte prin colorarea materialelor plastice iar pe de altă parte prin modificarea proprietăților mecanice.

Degradarea poate fi împiedicată sau întîrziată prin folosirea unor substanțe care absorb razele ultraviolete, pe care le transformă în radiații cu lungime de undă mai lungă. Acești stabilizatori trebuie să aibă absorbția cît mai mare în regiunile de lungime de undă cele mai dăunătoare pentru polimeri ; ei trebuie să fie incolori, rezistenți la raze ultraviolete și la căldură — în special la temperatura la care se prelucrează materialele plastice — și, în fine, trebuie să fie compatibili cu materialele plastice și cu ingredienții cu care sînt prelucrate acestea.

Cei mai utilizați stabilizatori sînt derivații benzofenonei, respectiv ai 2-hidroxi-benzofenonelor, obținuți în general din derivatul benzenic, respectiv cu ajutorul reacției Friedel-Crafts. Compușii de acest tip sînt, de exemplu, 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona (1), 2,2′-dihidroxi-4,4′-dimetoxi-benzofenona (2) etc.



(1)



(2)

Alți stabilizatori pot fi obținuți din derivații furanului — de exemplu, noul produs 2 4-dihidroxibenzoilfuranul — sau aparțin derivaților acidului salicilic — salicilatul de terțiar-butil-benzotriazol (2,2′-hidroxi-5-metil-fenil)-benzotriazol etc.

09—4—028

RĂȘINI POLIVINILICE TERMORIGIDE

Obținerea rășinilor vinilice termorigide comportă patru faze de lucru, și anume :

— Combinarea acetilenei cu acizi halogenați (mono- di- sau tricloracetic, bromopropionic, bromoundecanoic etc.) conduce la formarea de esteri vinilici halogenați cu grupe reactive care fac posibile condensările ulterioare ; un curent de acetilenă este trecut — la temperatură convenabilă și în prezență de săruri mercurice — prin acizii în stare topită.

— Monomerii nu sînt suficient de rezistenți la reacția de hidroliză ; polimerizarea lor este realizată în mediu de toluen și în prezență de peroxid de benzoil.

— Polimerul este condensat cu fenoli sau polifenoli ; în cazul acidului monocloracetic şi al fenatului de sodiu rezultă fenoxiacetatul de polivinil.

Fenoxiacetatul de polivinil este condensat cu formaldehidă şi la 100—110°C rezultă o răşină termorigidă ; prin şarjare cu 60% făină de lemn şi presare la 130 kg/cm² şi 120°C se obţine un produs cu rezistenţă la şoc şi la tracţiune mai ridicată decît a bachelitei ; în loc de condensări cu fenoli şi apoi cu formaldehidă se pot realiza condensări directe cu diamine.

Variindu-se acizii halogenaţi şi produsele de condensare este posibilă obţinerea unei game foarte variate de răşini polivinilice termorigide.

09—4—029

POLIMERII ORGANICI AI STANIULUI Compuşii organici monomeri şi polimeri ai staniului servesc ca insecticide, stabilizatori pentru clorura de polivinil şi lacuri, cauciucuri speciale, agenţi pentru conservarea lemnului şi la impregnarea textilelor contra microorganismelor.

Au fost sintetizaţi o serie de polimeri pe bază de trialchil sau triaril metacrilat de staniu (1) şi dialchil sau diaril metacrilat de staniu (2) :

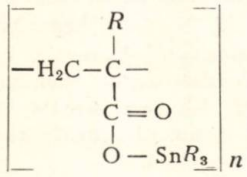
$$R_3SnO - CO - C(CH_3) = CH_2$$

(1)

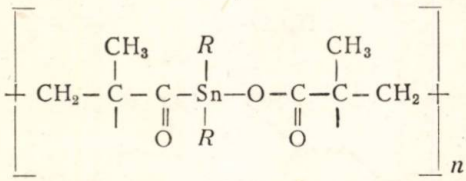
$$R_2Sn[O - CO - C(CH_3) = CH_2]_2$$

(2)

Compuşii macromoleculari obţinuţi prin polimerizarea esterilor organo-stanici au următoarele structuri chimice :



şi



Esterii organo-stanici pot fi copolimerizaţi cu monomeri nesaturaţi (metacrilat de metil, stiren, nitril acrilic, ciclopentadienă etc.). Compuşii macromoleculari obţinuţi sînt mase transparente cu rezistenţa mecanică bună, care absorb raze X.

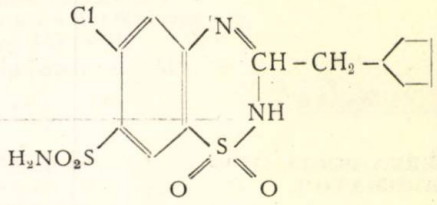
Dialchil sau diarilоxizii de staniu [$R_2SnO]_n$ sînt compuşi macromoleculari care reacţionează uşor şi care pot fi folosiţi drept produse intermediare pentru sinteze.

09—4—030

Biochimie şi medicamente

DETERGENT AMFOLITIC BACTERICID Agentul activ de suprafaţă amfolitic, acidul *n*-lauril - tetraetoxi-aminosulfonic are un efect bactericid puternic asupra microorganismelor grampozitive şi gram-negative şi în prezenţa compuşilor organici, atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin. Acest produs a fost denumit Siposan şi nu este nici toxic, nici iritant în concentraţiile prescrise. Datorită proprietăţilor detergente, el pătrunde uşor în mediul de dezinfectat. 09—5—016

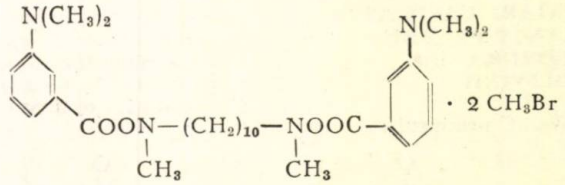
CICLOPENTIAZIDUL Cercetarea în domeniul diureticelor, pentru găsirea de compuşi din ce în ce mai activi, a condus în ultimul timp la obţinerea unui nou derivat al hidroclorotiazidului. Din punct de vedere chimic, noul compus este : 3-ciclopentil-metil-6-cloro-7-sulfamil-3,4-dihidro-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-dioxid :



Produsul poartă denumirea comercială de Navidrex şi prezintă o serie de avantaje importante faţă de hidroclorotiazid, fiind mult mai activ şi mai puţin toxic. Cu o singură doză de 0,5 mg pe zi se obţine o diureză energică.

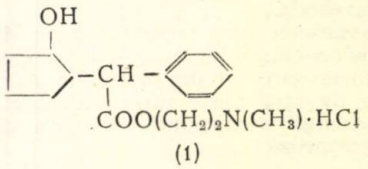
09—5—017

MEDICAMENTE NOI PENTRU OFTALMOLOGIE Prin folosirea cholinesterazei, tensiunea intraoculară poate fi micşorată ; datorită acestui fapt, fizostigmina (serina) este mult întrebuinţată în oftalmologie. A fost sintetizat un compus cu efect mult mai puternic decît fizostigmina ; efectul asupra glaucomei este benign şi în cazuri cînd fizostigmina nu mai are nici un efect. Acest compus este decametilen-bi-(*m*-dimetil-aminofenil-*N*-metil-carbamat) dimetobromura, cu următoarea formulă chimică :

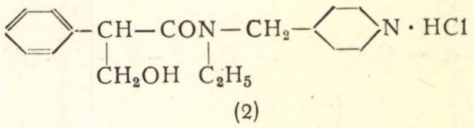


El este uşor solubil în apă ; soluţiile apoase sînt stabile.

Au fost sintetizaţi şi noi compuşi midriatici cu acţiune rapidă, reversibilă prin folosirea pilocarpinei şi fără efect de mărire a tensiunii intraoculare. Produsele cele mai interesante de acest tip sînt β-dimetil - aminoetil-(1-hidroxi - ciclopentil) - fenilacetatul de sodiu (1) şi *N*-etil-*N*-(γ-picolil)-tropamida, sub formă de clorhidrat (2) :

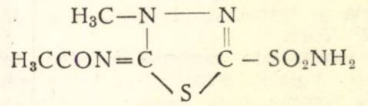


(1)



(2)

Un compus activ contra tensiunii intraoculare, care poate fi administrat peroral, este Metazolamida sau Neptazena :



care este un inhibitor de carbo-anhidrază.

09—5—018

S. Malinovsky, C. Laidler: **Cercetări şi perspective de dezvoltare a industriei chimice din R. P. Polonă** *)

Industria chimică este, după volum, a şasea ramură industrială în R. P. Polonă. Industria chimică a R.P.P. a crescut cu 490% în 1960 faţă de producţia din anul 1949.

Pentru a micşora importul de cereale şi pentru a spori cît mai mult producţia agricolă se acordă o importanţă deosebită dezvoltării industriei îngrăşămintelor chimice. Pe baza unui procedeu elaborat în R.P.P. a fost construită la Cracovia o uzină de îngrăşăminte fosfatice care produce zilnic 700 t fosfat dicalcic. Uzina de fosfaţi din Tarnow, care a fost demontată în timpul războiului, a fost complet reconstruită şi produce, de asemenea, fosfat dicalcic.

Îngrăşăminte azotoase se produc la Tarnow (360 t/zi), la Chorzow (140 t/zi) şi a fost pusă în funcţiune noua uzină de la Kedzierzin, cu capacitatea zilnică de 660 t amoniac. Drept materie primă pentru sinteza amoniacului se întrebuinţează hidrogenul provenit din gaze naturale. Gama de îngrăşăminte azotoase fabricate în R.P.P. cuprinde azotat de amoniu, nitrocalcar, sulfat de amoniu şi uree. Majoritatea instalaţiilor necesare acestei industrii sînt construite în ţară, iar unele aparate şi instalaţii de înaltă presiune sînt importate din U.R.S.S., R.D.G. şi Republica Socialistă Cehoslovacă.

Producţia de clor a crescut într-o măsură foarte mare; patru uzine sînt în funcţiune, dintre care una a intrat în producţie la sfîrşitul anului 1960. Se lucrează cu celule de mercur importate din R.D.G.

Carbidul este materia primă principală pentru sinteza produselor organice. Acetilena, obţinută din carbid, se transforma în solvenţi (tricloretilenă, acetat de etil, acetat de butil, acetonă etc.) şi în produse macromoleculare termoplastice (clorură de polivinil sub formă de emulsie, precum şi polistiren). Producţia de polistiren a crescut de la 6 000 la 14 000 t/an.

Acetilena va servi, de asemenea, ca materie primă pentru fabricarea cauciucului sintetic de tip stirenbutadienic. Butadiena se obţine după metoda Lebedev. O fabrică cu capacitatea de 36 000 t/an este în curs de proiectare în U.R.S.S., care va livra întreaga instalaţie pentru aceasta. Capacitatea va fi mărită la 45 000 t/an, fie prin înlocuirea parţială a carbidului cu metan, fie prin folosirea parţială a *n*-butanului la obţinerea butadienei.

Acetaldehida fabricată la Oswiecim serveşte atît la obţinerea cauciucului sintetic, cît şi la prepararea acidului acetic şi a anhidridei acetice. Se va pune la punct, de asemenea, o instalaţie de etil-hexanol, cu o producţie de 7 000 t/an, care va servi la obţinerea plastifiantului etil-hexil-ftalat.

O sursă importantă de materii prime organice o constituie industria de distilare a huilei. În uzinele din Hajduki şi Blachow (Silezia superioară) se obţin benzen, naftalină etc., care sînt apoi transformate în produse intermediare, ca de exemplu fenol, anhidridă ftalică, antrachinonă şi altele. În anul 1960 s-au produs 17 000 t fenol sintetic şi natural, 3 000 t anhidridă ftalică, 27 000 t naftalină, 46 000 t benzen etc.

În uzinele din Zgierz, Pabianice şi Bydgoszcz, în anul 1960 au fost fabricate 8 600 t coloranţi organici de cele mai diverse tipuri, dintre care şi coloranţi antrachinonici şi diferiţi coloranţi de cadă. A fost descoperită o nouă clasă de coloranţi, denumiţi Pologen, care se developează direct pe fibră.

*) Chimie et Industrie, 1960, nr. 12, p. 805–810.

Pentru industria textilă se produc diverse produse auxiliare pe bază de uree, de melamină, de răşini polivinilice etc.

Fabrica de la Rokita produce 2 400 t/an tananţi sintetici.

Industria farmaceutică livrează circa 200 produse diferite de sinteză. În anul 1960 s-au fabricat, de exemplu, 10 000 milioane de unităţi penicilină, 5 t cloramfenicol, 5,6 t oxitetraciclină, 450 t sulfamide, 75 t vitamină C, 300 milioane unităţi de insulină, 182 t compuşi pirazolonici etc.

Industria de fibre sintetice şi artificiale este în plin progres. Dintre acestea, cea mai importantă este viscoza, care se produce în uzinele din Tomaszow, Chodalcow, Lodz, Szczecin, Wroclaw şi Jelenie Gora.

Se mai produc fibre poliamidice din caprolactamă şi fibre cazeinice.

Sinteza industrială a polistirenului, a caprolactamei, a ureei şi a melaminei a fost realizată în anii 1957—1958; prin aceasta s-a pus temelia industriei materialelor plastice. Recent au fost realizate răşinile poliesterice şi epoxidice.

În anul 1960 au fost fabricate 20 000 t cauciuc sintetic. Producţia va creşte la 45 000 t/an în 1965.

În decursul ultimilor ani au fost investite sume importante în industria chimică. Aceste investiţii au ajuns la 14—17% din valoarea producţiei globale.

Se acordă o atenţie deosebită activităţii de cercetare. În anul 1959 au fost cheltuiţi în acest scop 250 000 de zloţi. Pe lîngă cele două institute de cercetări propriu-zise, mai sînt încă opt organizaţii de cercetare, ataşate diverselor uzine chimice, în care în anul 1958 au activat 3 400 chimişti şi tehnicieni.

Rezultatele cele mai importante ale activităţii de cercetare au fost următoarele: elaborarea şi ameliorarea fabricării acidului azotic concentrat, obţinerea acidului azotic prin oxidarea amoniacului sub presiune, obţinerea aluminei din argila indigenă, fabricarea fosfatului dicalcic din fosfaţi naturali, cu ajutorul acidului azotic, perfecţionarea fabricării acidului acetic şi a anhidridei acetice din acetilenă şi punerea la punct a unei noi metode catalitice de alchilare a toluenului, în vederea obţinerii xilenilor.

În anul 1958, în birourile de proiectare ale industriei chimice au activat 2 300 ingineri şi tehnicieni.

Dintre prevederile şi proiectele viitorului apropiat se menţionează, între altele, terminarea conductei de ţiţei, care va permite aducerea din U.R.S.S., într-un mod simplu şi ieftin, a materiei prime pentru industria petrochimică polonă. Această industrie va produce detergenţi, materiale plastice, cauciuc sintetic şi produse farmaceutice.

Prin piroliza anumitor fracţiuni de ţiţei se vor obţine la Kedzierzin-Blachownia 15 000 t/an etilenă. Se prevede de asemenea obţinerea propilenei pentru fabricarea cumenului şi a dodecilbenzenului, denidrogenarea butanului şi a butenelor la butadienă şi oxidarea parţială a gazului metan pentru fabricarea simultană a amoniacului şi a nitrilului acrilic.

I. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barannik. **Inhibitorii coroziunii metalice** („Metallic corrosion inhibitors" — traducere din limba rusă) Pergamon-Press, Londra, 1960.

Dezvoltarea impetuoasă a ştiinţei şi tehnicii sovietice determină tot mai mult traducerea lucrărilor de specialitate în diverse limbi străine. Printre lucrările de specialitate valoroase, traduse din limba rusă în limba engleză de către editura „Pergamon-Press" Londra, se numără şi cartea lui Putilova I. N. şi colaboratorii, „Inhibitorii coroziunii metalice". Cartea

descrie pentru prima oară în literatura de specialitate aspectele teoretice şi practice ale folosirii inhibitorilor coroziunii metalice.

Lucrarea începe printr-o prezentare generală a problemei, după care autorii fac un istoric al dezvoltării cunoştinţelor despre inhibitorii coroziunii metalice.

Capitolul cu privire la problemele teoretice cuprinde următoarele subcapitole : clasificarea inhibitorilor ; legile generale ale acestora ; influenţa temperaturii ; influenţa concentraţiei şi a agitaţiei mediului ; caracteristicile amestecurilor de inhibitori (exemple de sinergisme şi antagonisme) ; diverse mecanisme propuse spre a explica acţiunea inhibitorilor ; noţiuni despre adsorbţie ; polarizare (supratensionare) ; film protector.

În continuare este studiată problema inhibitorilor în funcţie de mediul lor de acţionare, şi anume : în soluţii apoase acide, în soluţii apoase alcaline, în soluţii apoase de săruri, în apă, în atmosferă, în medii lichide neapoase.

Cartea conţine propuneri originale pentru utilizarea inhibitorilor la decaparea metalelor feroase, la detartrarea ţevilor de cazan cu acid clorhidric, pentru folosirea pastelor decapante, pentru protecţia metalelor împotriva coroziunii atmosferice cu ajutorul hîrtiei impregnate cu inhibitori.

Lucrarea conţine o bogată bibliografie pe probleme, prezentată la sfîrşitul fiecărui capitol. Cartea este o lucrare valoroasă pentru toţi specialiştii în problema coroziunii.

M. M. Dubinin: **Despre tipurile raţionale de cărbuni activi industriali, utilizaţi ca adsorbanţi.** Jurnal prikladnoi himii, vol. 34, nr. 2/1961, p. 291—299.

Autorul propune fundamentarea teoretică a tipurilor structurale principale de cărbuni activi industriali adecvate diverselor scopuri şi stabilirea unui nomenclator de subtipuri, cu indicarea caracteristicilor lor limitative. Acest nomenclator va fi propus industriei, în vederea satisfacerii cerinţelor principale ale tehnicii de sorbţie. Sub acest aspect au fost analizate trei varietăţi principale de cărbuni activi : pentru absorbţie de gaze (tip G), pentru recuperarea vaporilor de solvenţi organici (tip R) şi cărbuni decoloranţi.

N. N. Lebedeva, L. N. Erkova, N. I. Smirnov, N. A. Fermor: **Studiul concentrării latexurilor sintetice prin metoda evaporării în curent de aer.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34**, nr. 2/1961, p. 319—323.

Autorii au studiat influenţa diferiţilor factori asupra procedeului de concentrare a latexului de cauciuc în curent de aer, într-un tambur rotativ orizontal.

Pe baza prelucrării datelor experimentale, obţinute la studiul concentrării latexurilor într-un aparat cu funcţionare discontinuă şi continuă, a fost dedusă o ecuaţie criterială care descrie procesul de concentrare ; aceasta poate fi recomandată pentru calculul concentratoarelor.

Sun-Tun, M. A. Cekalin, Z. A. Rogovin: **O nouă metodă de obţinere a fibrelor celulozice vopsite chimic.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34**, nr. 2/1961, p. 350—356.

În studiul proceselor de vopsire a ţesăturilor de bumbac modificate obţinute prin esterificarea superficială a celulozei cu aminoacizi alifatici şi aromatici şi cu acid *p*-nitrobenzoic s-a observat că introducerea unui număr mic de radicali ai aminoacizilor alifatici în molecula celulozei conferă fibrelor capacitatea de a fi vopsite cu coloranţi acizi. În mod similar, introducerea radicalilor acidului *p*-nitrobenzoic permite vopsirea cu coloranţi bazici.

Fibrele astfel vopsite se obţin în nuanţe de mare rezistenţă la tratamentele ulterioare.

A. S. Spitalnîi, M. A. Spitalnîi, N. G. Kulakova, Ia. A. Harit, A. Ia. Sorokin: **Cu privire la condiţiile care influenţează randamentul, viscozitatea şi alte proprietăţi ale poliamidelor la sinteza prin metoda policondensării interfaciale.** Jurnal prikladnoi himii, vol. **34**, nr. 2/1961, p. 408—412.

S-a constatat că randamentul şi viscozitatea poliamidelor obţinute prin policondensare interfacială depind în special de structura monomerilor iniţiali.

Cu micşorarea lungimii lanţului, clorurile difuzează mai repede în faza apoasă, părăsind sfera de reacţie. În cursul procesului a fost izolată şi identificată, alături de polimerul de bază, o diamidă ciclică, formată din clorură de sebacil şi hexametilendiamină.

A fost dovedită posibilitatea utilizării caprolactamei şi a poliamidei (capron) ca materii prime pentru obţinerea polimerilor prin policondensare interfacială. Prin acest proces au fost clarificate condiţiile de obţinere a poliamidelor mixte, solubile în alcool.

E. A. Ukşe, N. G. Bukun: **Dizolvarea metalelor în halogenuri topite.** Uspehi himii, vol. **30**, nr. 2/1961, p. 243—273.

Avînd în vedere marea importanţă a procesului de dizolvare a metalelor în săruri topite pentru o serie de procese electrometalurgice şi termice (la fabricarea titanului, magneziului, aluminiului, sodiului etc.), autorii au efectuat un studiu complex al acestui fenomen. Au fost cercetate combinaţiile cu valenţă inferioară care apar în cursul procesului, centrele cromofore ale cristalelor ionice, solubilitatea metalelor în sărurile pure şi influenţa cationilor secundari asupra solubilităţii metalelor. De asemenea, au fost efectuate o serie de determinări crioscopice, potenţiometrice, magnetice şi spectroscopice asupra soluţiilor de metale în sărurile topite.

A. N. Murin, V. D. Nefedov, Iu. A. Riukin, M. A. Toropova: **Tehneţiul — elementul 43.** Uspehi himii, vol. **30**, nr. 2/1961, p. 274—291.

Autorii prezintă un articol monografic asupra tehneţiului. Se face un scurt istoric al descoperirii elementului, apoi se trec în revistă cercetările efectuate de diferiţi savanţi în vederea identificării izotopilor tehneţiului, a stabilirii configuraţiei electronice şi valenţei elementului. Se prezintă proprietăţile fizico-chimice ale tehneţiului elementar şi ale combinaţiilor sale, metodele de separare a izotopilor radioactivi ai tehneţiului şi utilizările acestuia în diferite ramuri ale ştiinţei şi tehnicii.

T. A. Pospelova, N. N. Kobozev, E. N. Eremin: **Sinteza catalitică a apei oxigenate din elemente, pe paladiu. I. Condiţiile de obţinere a apei oxigenate.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. **35**, nr. 2/1961, p. 298—305.

Autorii au studiat condiţiile optime şi mecanismul procesului catalitic de sinteză a apei oxigenate din elemente, pe catalizator de paladiu, precum şi descompunerea ei în prezenţa aceluiaşi catalizator. Randamentul de H_2O_2 poate să atingă 80% dacă se introduc inhibitori de descompunere (HCN, HCl în soluţii diluate). Au fost determinaţi următorii parametri ai procesului : compoziţia gazului, concentraţia acidului, temperatura şi natura suportului. Randamentul de H_2O_2 este optim cînd se utilizează raportul $H_2 : O_2 = 1$, temperaturi joase şi suporţi acizi de tipul SiO_2 şi WO_3.

Produse chimice

— Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă :
● Oxid de zinc calitatea I ● Bioxid de staniu ● Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune — compoziție Y. Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii la locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83% se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine de abur, turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electro-motoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.
Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.
Stereotipie-aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductori electrici, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

SOLEX

INTRAREA TORENTULUI Nr. 4 — BUCUREȘTI

Intreprindere metalurgică de stat

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

341

O nouă instalaţie brevetată
G 5/1,5 pentru răcirea

GELATINEI

care micşorează timpul de producţie de la 1 400 minute la 5 minute.

Prin intermediul noii instalaţii se realizează următoarele perfecţionări :

1. Gelatina se răceşte în 5 minute de la 50°C la 16°C.
2. Instalaţia împiedică orice impurificare cu praf şi cu microorganisme, ceea ce nu se putea realiza în cazul procedeelor aplicate în trecut.
3. Capacitatea instalaţiei standardizate este de 1 500 l/h. Se pot livra şi instalaţii mai mari.
4. Gelatina se obţine sub formă de bucăţi dreptunghiulare, omogene, care pot fi supuse direct uscării.
5. Economiile realizate prin procedeul nostru sînt atît de însemnate, încît costul instalaţiei se amortizează după cel mult un an.

Cereţi imediat un prospect tehnic detaliat G. 1., oferit gratuit

DE

INDUSTRIE-TECHNIK

VERKAUFSGESELLSCHAFT M. B. H.

WIEN I. OPERNRING 1/E/6

TELEFON 574432/33 TELEX 01—2670

ÖSTERREICH

ISRS

INGINERI ŞI TEHNICIENI

Citiţi publicaţiile editate de

Institutul de Studii Romîno-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele Romîno-Sovietice, seriile :

Metalurgie
Matematică-Fizică
Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice, seria Tehnică

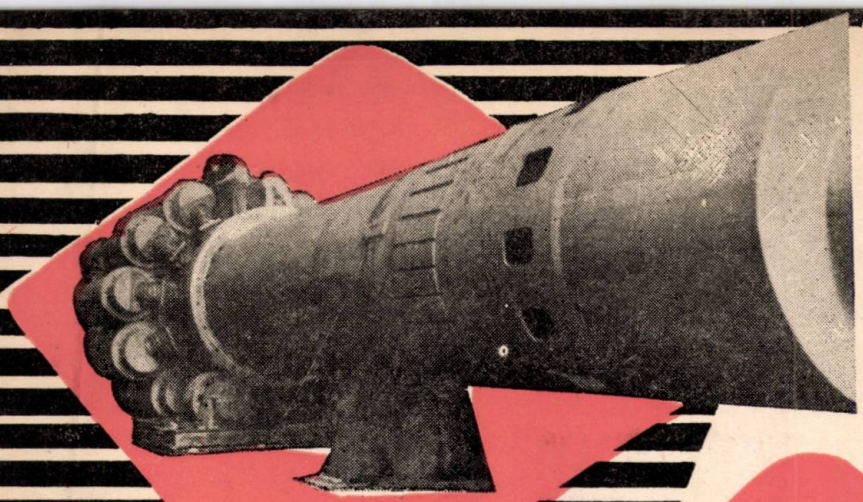
Buletinul de informare ştiinţifică

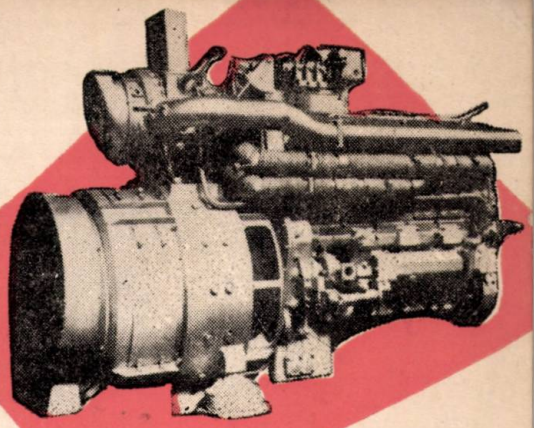
care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experienţă a ştiinţei şi tehnicii sovietice şi vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

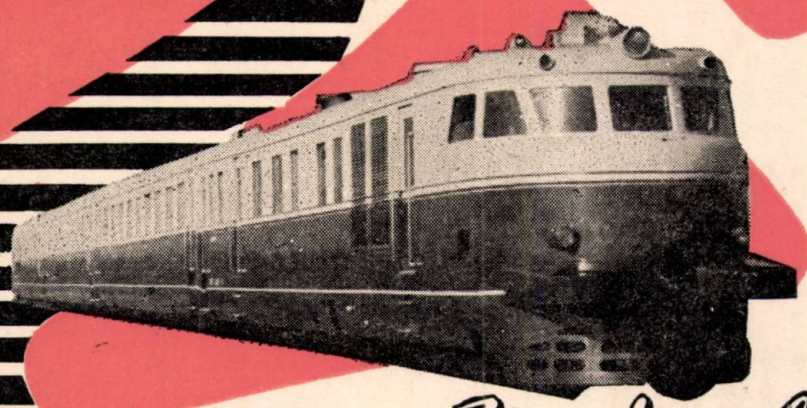
Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii şi agenţii poştali, difuzorii de presă din întreprinderi şi instituţii şi direct la Institutul de Studii Romîno-Sovietic, Bucureşti str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

6.

MÜSZAKI KÖNYVTÁR 1883 OSZ. BÚ







Uzinele

23 AUGUST

București

E X E C U T Ă:

Agregate și aparataje pentru industria chimică,
Agregate și utilaje pentru industria siderurgică,
Motoare Diesel de la 100 la 1 000 CP,
Linii ciment de 800 și 1 200 t/zi,
Material rulant,
Locomotive de manevră pentru cale normală,
Locomotive de mină,
Automotoare de mare viteză și capacitate,
Vagoane cisternă de mare capacitate,
Vagoane speciale pentru siderurgie,
Frîne cu aer comprimat pentru material rulant.

TURNĂTORII ȘI OȚELĂRII

Piese turnate din oțel pînă la 25 t/bucata,
Piese turnate din oțel manganos,
Piese turnate din fontă,
Piese forjate liber,
Piese matrițate,
Oțeluri aliate de construcții,
Oțeluri de scule aliate și rapide.

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC

NAVODARI - CONSTANȚA

SUPERFOSFAT SIMPLU

SUPERFOSFAT GRANULAT

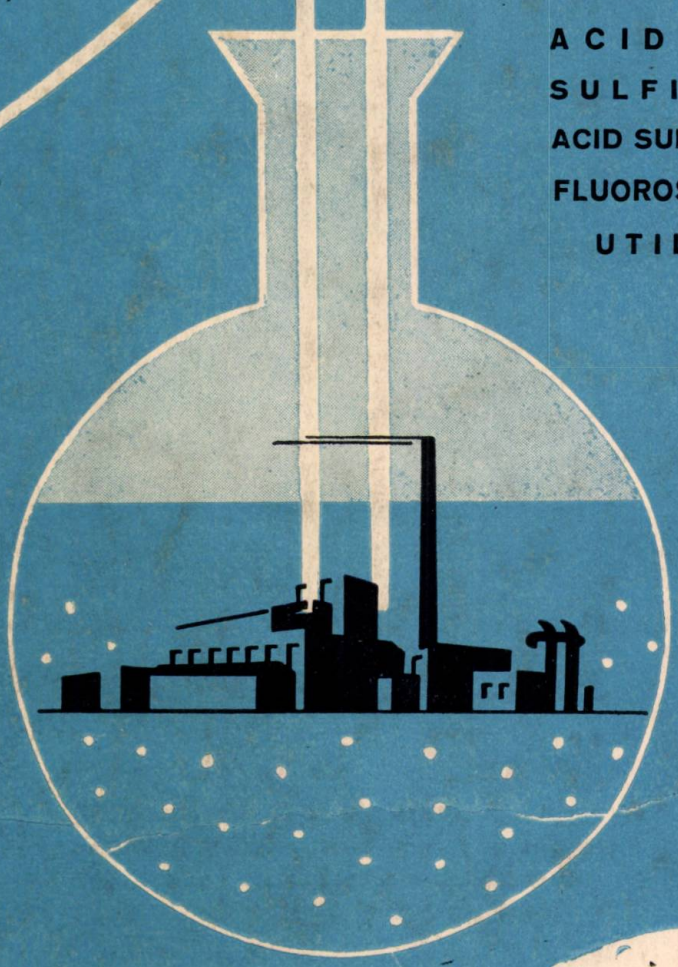
ACID SULFURIC

SULFIT DE SODIU

ACID SULFURIC CHIMIC PUR

FLUOROSILICAT DE SODIU

UTILAJ CHIMIC



E 1176

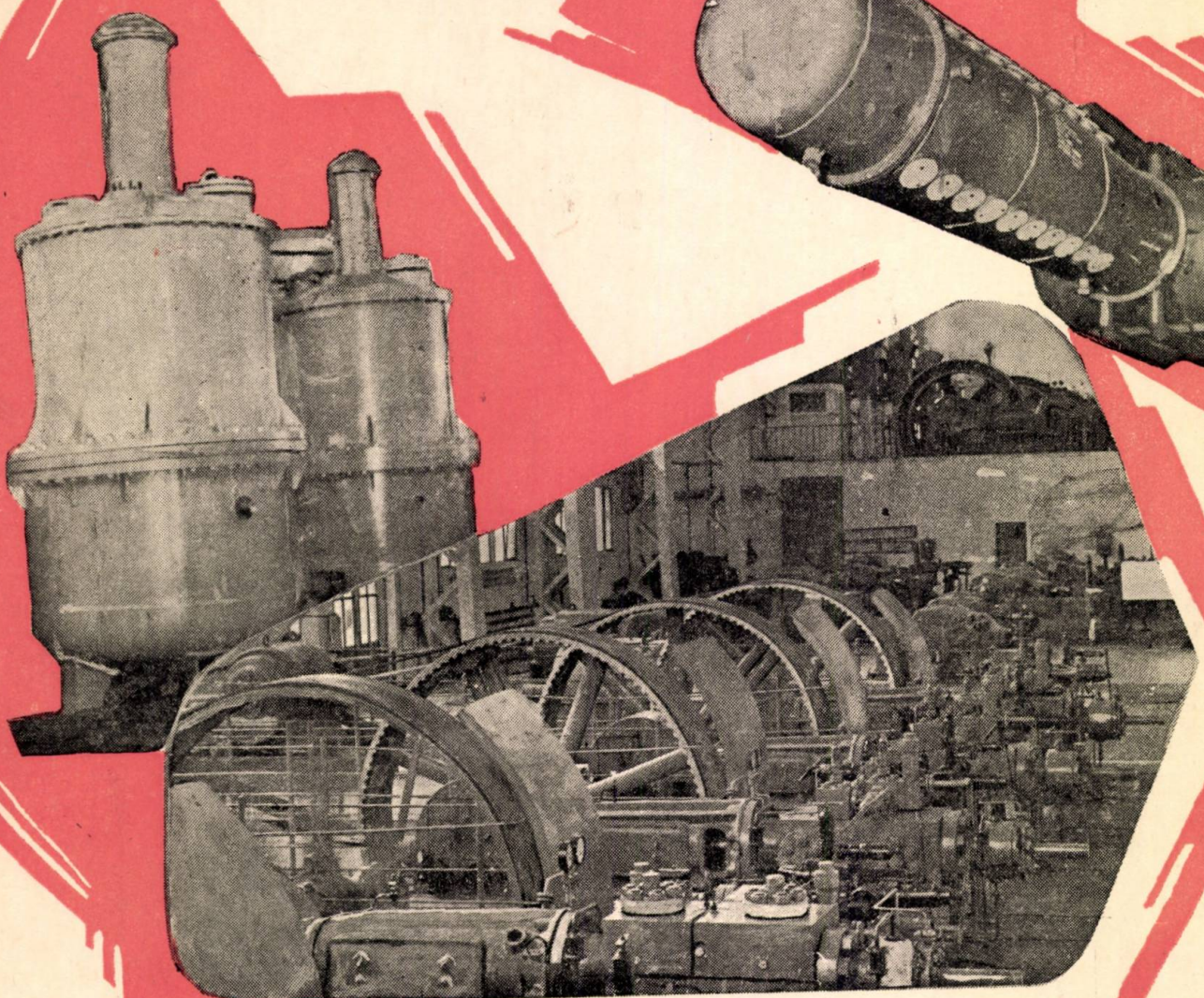
REVISTA DE CHIMIE

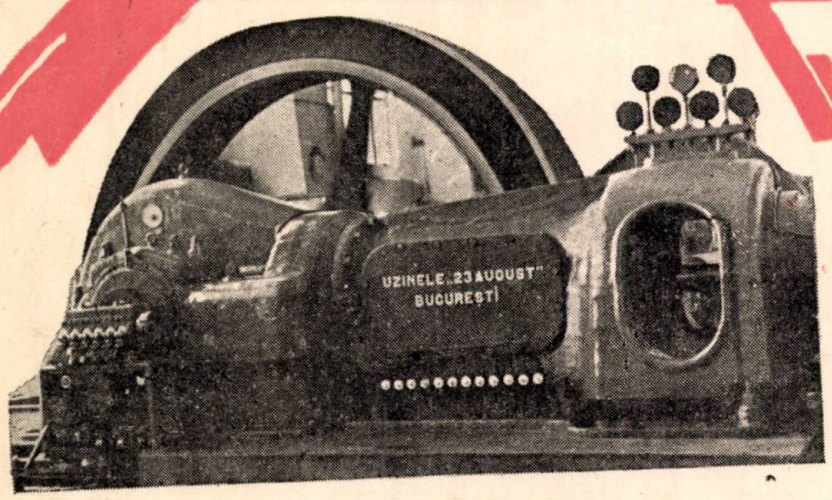
R
REFERATIVA
KAT

București, octombrie 1961, Vol. 12, p. 567—628, nr. 10

UZINELE 23 AUGUST

execută:





Utilaje pentru industria chimică și petroliferă

- Rezervoare de diferite capacități
- Schimbătoare de căldură de tipuri diferi
- Coloane pentru industria petroliferă
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimi

Uzinele 23 August Bd. Muncii nr. 256 • București • Tel. 21.60.30

123A

E 1446

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 10, octombrie 1961

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

CUPRINS

Pag.

* * *, Secţia de fenol-acetonă de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti 567

M. Ivanoff, T. Boiangiu, Lucrări de verificare calitativă a ţevilor din CPV rigidă fabricate în ţara noastră 570

S. Horun, Alegerea stabilizatorilor pentru CPV 575

C. Antohi, E. Podani, M. Hoidan, Condiţii tehnice pentru amestecurile de CPV utilizate la izolaţii şi mantale de conductoare şi cabluri electrice 586

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu, Unele aspecte ale încercărilor de valorificare complexă a minereurilor fin concrescute 593

A. Tutelea, V. Mercea, Metode noi de captare a prafului în metalurgia neferoasă 596

I. Ciolan, Cristalizarea 602

INFORMAŢII ECONOMICE 604

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

C. Craiu, Aplicaţiile şi calculul agitatorului cu spărgător de vîrtej de tip Phaudler 609

LABORATOR

A. Haneş, D. Săndulescu, Determinarea ciclohexanonei şi ciclohexanolului prin cromatografie gaz-lichid 614

V. Armeanu, C. Ambruş, D. Camboli, Comportarea β-furoinoximei faţă de ionii Pt^{4+} şi Pd^{2+} 615

St. Mihalka, Determinarea cantitativă de orientare a unor metale rare din minereuri cu ajutorul sectorului rotativ cu trepte 616

SCURTE COMUNICĂRI

E. Ruckenstein, Observaţii privind cinetica schimbului de ioni în granule 618

PROTECŢIA MUNCII

N. N. Dumitrescu, Aparat pentru verificarea capacităţii de lucru a pompelor de detecţie 619

CRONICA 622

DOCUMENTARE 625

RECENZII 627

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drimuş, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti.

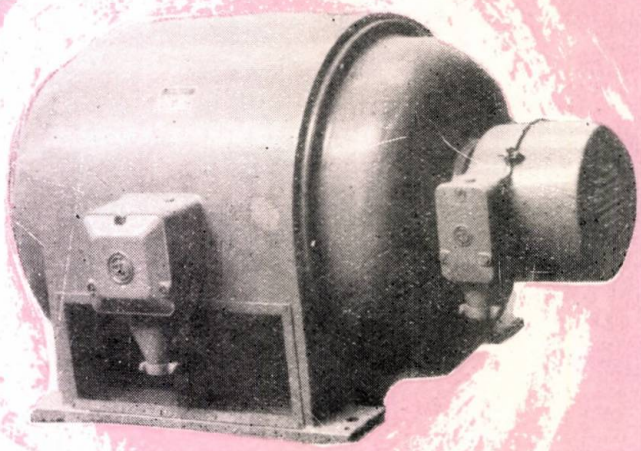
Silicagel

SiO_2 Amorf

Mijloc ideal de uscare și conservare

PENTRU :

- **MAȘINI ȘI APARATE DE PRECIZIE.**
- **ORICE FEL DE MATERIALE TEXTILE, PIELĂRIE, ALIMENTE, ETC. EXPUSE DEGRADĂRII PRIN UMEZEALĂ.**



APĂRĂ DE RUGINĂ, MUCEGĂIRE, PUTREZIRE ȘI ALTE EFECTE DĂUNĂTOARE, PROVOCATE DE UMIDITATE.

Se poate regenera ușor prin simpla încălzire fără pierdere.

UPSOM

PRODUS AL UZINELOR DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

MŰSZAKI KÖNYVTÁR-ORSZÁGOS 1883

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

***, Фенол-ацетеновый цех Онештского комбината синтетического каучука и нефтехимических продуктов . . . 567
М. Иванов, Т. Боянджиу, Работы по контролю качества труб из жесткого поливинилхлорида, изготовленных в нашей стране . . . 570
С. Хорун, Выбор стабилизаторов для поливинилхлорида . . . 575
К. Антохи, Е. Подару, М. Хойдан, Технические условия для поливинилхлоридных смесей, используемых для изоляции оболочек проводников и электрических кабелей 586
И. Ландониу, Р. Бэдой, И. Адещенко, Г. Атанасиу, Некоторые аспекты комплексного использования тонкосращенных руд . . . 593
А. Тутеля, В. Мерча, Новые методы улавливания пыли в цветной металлургии . . . 596
И. Чиолан, Кристаллизация . . . 602

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СООБЩЕНИЯ . . . 604

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

К. Краю, Применение и расчет мешалки с вихререзом типа Фаудлера . . . 609

ЛАБОРАТОРИЯ

А. Ханеш, Д. Сэндулеску, Определение циклогексанона и циклогексанола посредством хроматографии газ-жидкость . . . 614
В. Армяну, К. Амбруш, Д. Камболи, Поведение фуроин-оксима по отношению к ионам Pt^{+4} и Pd^{+2} . . . 615
Ст. Михалка, Качественное ориентировочное определение некоторых редких металлов в рудах с помощью вращающегося ступенчатого сектора . . . 616

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. Рукенштейн, О кинетике ионообмена в гранулах . . . 618

ОХРАНА ТРУДА

Н. Н. Думитреску, Прибор для проверки работоспособности детекционных насосов . . . 619

ХРОНИКА . . . 622

ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . 625

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ . . . 627

М. Иванов, Т. Боянджиу: **Работы по контролю качества труб из жесткого поливинилхлорида, изготовленных в нашей стране.**

Этот вопрос являлся объектом исследований, выполненных коллективом специалистов химического научно — исследовательского института, Строительного института и фабрики пластмасс „Бухарест". Полученные результаты соответствовали требуемым качественным условиям, а также всем условиям по сопротивлению на гидравлическое давление во времени, предписанных трубам из жесткого полинилхлорида, используемых для сантехнического оборудования.

Rev. Chim. 12, 10, p. 570
Д. К. 678.743.22:628.15

С. Хорун: **Выбор стабилизаторов для поливинилхлорида,**

Работа посвящена изучению характеристик и эффективности некоторых стабилизаторов для поливинилхлорида в компаундировании с ровинилом. Исследования проводились путем сравнения 37 иностранных и отечественных стабилизаторов из групп: соединения Pb. оловянно-органических, синергетические ассоциации Ba - Cd с вторичными стабилизаторами и с безвредными стабилизаторами. Результаты определений представлены в виде таблиц и графиков.

Rev. Chim. 12, 10, p. 593
Д. К. 678.743.22:66.022:376

И. Ландониу, Р. Бэдой, И. Адещенко, Г. Атанасиу: **Некоторые аспекты комплексного использования тонкосращенных руд.**

В статье представлены опытные работы по переработке коллективного концентрата, полученного обогащением руды без депрессии пирита. Испытания, в которых использовалась экстракция посредством перемешивания, дали с технологической точки зрения хорошие результаты. Время экстракции существенно сократилось, а объем рабочих растворов в крайнем случае равен объему растворов по классической технологии с перколяцией.

Rev. Chim. 12, 10, p. 575
Д. К. 669.334:669.536

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
***, Die Phenol-Azeton Abteilung des Kombinats für syntetischen Kautschuk und petrochemische Erzeugnisse, in Oneşti	567
M. Ivanoff, T. Boiangiu, Die Güteprüfung der in der R.V.R. hergestellten Rohre aus Hart–PVC	570
S. Horun, Die Auswahl der Stabilisatoren für Polivinylchlorid	575
C. Antohi, E. Podani, M. Hoidan, Technische Voraussetzungen für PVC-Gemische, die als Isolation und Verkleidung von Leitungen und elektrischen Kabeln verwendet werden	586
I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu, Einige Aspekte der Versuche zur komplexen Verwertung der feinverwachsenen Erze	593
A. Tutelea, V. Mercea, Neue Verfahren zur Entstaubung in der Nichteisen-Metallurgie	596
I. Ciolan, Die Kristallisierung	602
WIRTSCHAFTLICHE NACHRICHTEN	604
DER BERUFSFUEHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
C. Craiu, Die Anwendung und Berechnung des Rührers mit Wirbelbrecher Typ Phaudler	609
LABORATORIUM	
A. Haneş, D. Săndulescu, Die Bestimmung des Cyclohexans und des Cyclohexanols durch Chromatographie Gas-flüssig	614
V. Armeanu, C. Ambruş, D. Camboli, Das Verhalten des β-Furoinoxyms gegenüber den Ionen Pt^{4+} und Pd^{2+}	615
St. Mihálka, Die quantitative Orientierungsbestimmung einiger seltenen Metalle aus Erzen, mit Hilfe des Stufendrehsektors	616
KURZREFERATE	
E. Ruckenstein, Einige Betrachtungen über die Kinetik des Ionenaustausches in Körnern	618
ARBEITSSCHUTZ	
N. N. Dumitrescu, Prüfgerät für die Arbeitsleistung der Nachweispumpen	619
CHRONIK	622
DOKUMENTIERUNG	625
BUCHBESPRECHUNGEN	627

M. Ivanoff, T. Boiangiu: **Die Güteprüfung der in der R.V.R. hergestellten Rohre aus Hart — PVC**

Dieses Problem wurde von einem Forscherkollektiv des Chemischen Forschungsinstitutes, des Institutes für Bauwesen und der Kunststoffabrik „Bucureşti“ untersucht. Die erzielten Ergebnisse zeigten die gewünschten Qualitätsbedingungen und erfüllen alle Bedingungen der Widerstandsfähigeit gegen die Dauerbelastung durch hydraulischen Druck der Rohre aus Hart — PVC die in technisch-sanitären Einrichtungen eingesetzt sind.

Rev. Chim. 12, 10, p. 570
D.K. 678.743.22 : 628.15

S. Horun: **Die Auswahl der Stabilisatoren für Polivinylchlorid.**

Der Aufsatz umfasst ein Studium hinsichtlich der Charakterisierung und der Wirksamkeit einer Reihe von Stabilisatoren für PVC in Verbindung mit Rovinil. Die Versuche wurden vergleichsweise an 37 inländischen und ausländischen Stabilisatoren aus folgenden Gruppen durchgeführt : Pb-Verbindungen, zinnorganische Verbindungen, sinergetische Ba-Cd-Gemische, Ba-Cd mit sekundären Stabilisatoren und ungiftige Stabilisatoren. Die Ergebnisse der Bestimmung werden in Form von Tabellen und graphischen Darstellungen angegeben.

Rev. Chim. 12, 10, p. 575
D.K. 678.743.22 : 66.022.376

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu: **Einige Aspekte der Versuche zur komplexen Verwertung der feinverwachsenen Erze.**

Im Aufsatz werden die Versuchsarbeiten bei der Verarbeitung eines Kollektivkonzentrats dargelegt, das durch die Aufbereitung des Erzes ohne Depression des Pyrits erzielt wurde. Vom technologischen Standpunkt aus sind die Ergebnisse dieser Versuche mit Extraktion durch Rühren zufriedenstellend. Die Extraktionszeit wurde um ein wesentliches herabgesetzt und das Volumen der verarbeiteten Lösungen ist dem Volumen der Lösungen bei der klassischen Technologie durch Perkolation gleich.

Rev. Chim. 12, 10, p. 593
D.K. 669.334 : 669.536

SOMMAIRE

Pag.

* * *, La section de phénol-acétone du Combinat de caoutchouc synthétique et de produits pétrochimiques d'Oneşti 567

M. Ivanoff, T. Boiangiu, Travaux de vérification qualitative des tuyaux en CPV rigide, fabriqués dans notre pays 570

S. Horun, Le choix des stabiliseurs pour le CPV 575

C. Antohi, E. Podani, M. Hoidan, Conditions techniques pour les mélanges de CPV utilisés pour les isolations, les revêtements de conducteurs et de cables électriques 586

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu, Certains aspects concernant les essais de valorification complexe des minérais finement broyés 593

A. Tutelea, V. Mercea, Nouvelles méthodes pour capter la poussière dans la métallurgie non-ferreuse 596

I. Ciolan, La cristallisation 602

INFORMATIONS ECONOMIQUES 604

GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

C. Craiu, Les applications et le calcul de l'agitateur à briseur de tourbillon, du type Phaudler 609

LABORATOIRE

A. Haneş, D. Săndulescu, Le dosage de la cyclohéxanone et du cyclohéxanol au moyen de la chromatographie gaz-liquide 614

V. Armeanu, C. Ambruş, D. Camboli, Le comportement de la β-furoinoxyme en présence des ions Pt^{4+} et Pd^{2+} 615

St. Mihálka, Dosage quantitatif d'orientation de certains métaux rares contenus dans les minérais, à l'aide du secteur rotatif à étages 616

BREVES COMMUNICATIONS

E. Ruckenstein, Observations concernant la cinétique de l'échange d'ions dans les granules 618

PROTECTION DU TRAVAIL

N. N. Dumitrescu, Appareil pour vérifier la capacité de travail des pompes de détection 619

CHRONIQUE 622

DOCUMENTATION 625

COMPTES-RENDUS 627

M. Ivanoff, T. Boiangiu: **Travaux de vérification qualitative des tuyaux en CPV rigide, fabriqués dans notre pays.**

Ce problème a fait l'objet des recherches effectuées par un collectif de spécialistes de l'Institut de Recherches chimiques, l'Institut pour les Constructions et de la fabrique de matières plastiques „Bucureşti". Les résultats obtenus vérifient les conditions de qualité requises et satisfont toutes les conditions de résistance à la pression hydraulique de durée, imposées aux tuyaux en CPV rigide, utilisés dans les installations sanitaires.

Rev. Chim. 12, 10, p. 570
C.D. 678.743.22 : 628.15

S. Horun: **Le choix des stabiliseurs pour le CPV.**

L'article présente une étude concernant les caractéristiques et l'efficacité de certains stabilisateurs pour le CPV compoundés avec le Rovinil. On a expérimenté par comparaison un nombre de 37 stabilisateurs importés et indigènes, appartenant aux groupes : composés de Pb, organo-stanniques, Ba-Cd, associations sinergétiques Ba-Cd en présence de stabilisateurs secondaires et des stabilisateurs non-toxiques. Les résultats des déterminations sont présentés sous forme de tableaux et de graphiques.

Rev. Chim. 12, 10, p. 575
C.D. 678.743.22 : 66.022.376

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu: **Certains aspects concernant les essais de valorification complèxe des minérais finement broyés.**

Dans cet article on mentionne les travaux expérimentaux de traitement d'un concentré collectif obtenu par la préparation du minérai sans dépressage de la pyrite. Du point de vue technologique on a obtenu de bons résultats au cours de ces essais, pour lesquels on a utilisé l'éxtraction au moyen de l'agitation. La durée de l'extraction a été sensiblement réduite et le volume des solutions manipulées a été au moins égal à celui des solutions utilisées dans la technologie classique, par le procédé de percollage.

Rev. Chim. 12, 10, p. 593
C.D. 669.334 : 669.536

CONTENTS

Pag.

* * *, The phenol-acetone section of the Aggregate Works for synthetic rubber and petrochemical products in Onești 567

M. Ivanoff, T. Boiangiu, Checking the quality of rigid PVC pipes produced in our country 570

S. Horun, The choice of stabilizers for polyvinyl chloride 575

C. Antohi, E. Podani, M. Hoidan, Technical conditions required by PVC mixtures used for insulations, conductor shells and electric cables 586

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu, Some aspects concerning the complex utilization of ores presenting a fine concrescence . . 593

A. Tutelea, V. Mercea, New methods of dust collecting in the nonferrous metallurgy 598

I. Ciolan, The crystallization 602

ECONOMIC NEWS 604

THE JOUNG ENGINEER'S GUIDE

C. Craiu, The application and calculus of vortex-breaking stirrer of the Phaudler type 609

LABORATORY

A. Haneș, D. Săndulescu, Determination of cyclohexanone and cyclohexanol by means of gas-liquid chromatography 614

V. Armeanu, C. Ambruș, D. Camboli, The behaviour of β-furoinoxime towards the Pt^{4+} and Pd^{2+}-ions 615

St. Mihálka, The orientative quantitative determination of some rare metals from ores by means of the rotative sector with steps 616

BRIEF INFORMATIONS

E. Ruckenstein, Some observations concerning the kinetics of ion exchange in granules 618

WORK PROTECTION

N. N. Dumitrescu, An apparatus for checking the working capacity of detection pumps 619

CHRONICAL 622

DOCUMENTATION 625

BOOK REVIEW 627

M. Ivanoff, T. Boiangiu: **Checking the quality of rigid PVC pipes produced in our country.**

The problem has been investigated by specialists belonging to the Chemical Research Institute, The Building Institute and the plastics factory „București". It is concluded from the results obtained that the Roumanian rigid PVC pipes meet the quality requirements and afford the durable hydraulic pressure resistance required from pipes made of rigid PVC, used in sanitary installations.

Rev. Chim. 12, 10, p. 570

D.C. 678.743.22 : 628.15

S. Horun: **The choice of stabilizers for polyvinyl chloride.**

Studies has been carried out concerning the characteristics and effectiveness of some stabilizers for PVC compounded with Rovinil. The tests were made comparatively with 37 foreign and indigenous stabilizers belonging to the following groups : Pb compounds, organostannics, Ba-Cd, synergetical associations Ba-Cd with secondary stabilizers, and non toxic stabilizers. The results of the determinations are given in tabular and graph form.

Rev. Chim. 12, 10, p. 575

D.C. 678.743.22 : 66.022.376

I. Laudoniu, R. Bădoiu, I. Adescenco, G. Atanasiu: **Some aspects concerning the complex utilization of ores presenting a fine concrescence.**

This paper presents some experimental works connected with the processing of a collective concentrate, obtained by means of ore preparation without depression of pyrites. From the technological standpoint good results were obtained when using the extraction by means of stirring. The extraction time has been markedly reduced and the volume of solutions handled is at most equal to that required in the case of the classical percolation technology.

Rev. Chim. 12, 10, p. 593

D.C. 669.334 : 669.536

noi instalaţii

SECŢIA DE

fenol-acetonă

DE LA COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ŞI PRODUSE PETROCHIMICE ONEŞTI

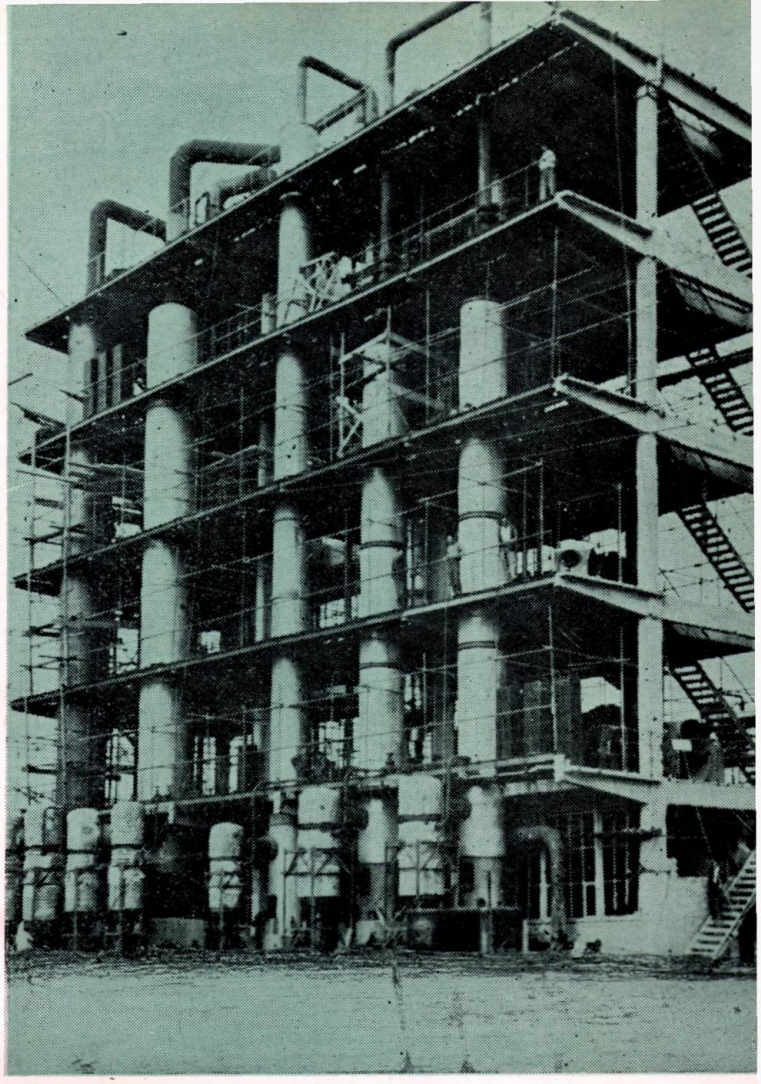


Fig. 1. Instalaţia de scindare a hidroperoxidului de izopropilbenzen şi obţinerea fenolului şi a acetonei.

Dezvoltarea industriei de materiale plastice, răşini sintetice, fibre sintetice, coloranţi, ierbicide, medicamente de sinteză şi tananţi sintetici a atras după sine un consum sporit de fenol, pe care cocseriile nu îl mai pot acoperi; aceasta a determinat elaborarea unor noi procedee şi construirea instalaţiilor respective pentru obţinerea fenolului prin sinteză.

Sinteza industrială a fenolului se realizează în prezent prin următoarele procedee:

1. Prin sulfonarea benzenului, urmată de neutralizare şi de topirea alcalină a benzensulfonatului de sodiu rezultat. Acest procedeu se caracterizează printr-un consum ridicat de acid sulfuric şi de hidroxid de sodiu — produse care au o pondere importantă în structura preţului de cost al produsului finit. Rentabilitatea acestui procedeu este influenţată şi de posibilităţile de valorificare a produselor secundare rezultate.

2. Prin clorurarea benzenului şi hidroliza alcalină a monoclorbenzenului obţinut, urmată de neutralizarea fenolatului de sodiu (procedeul Dow) conform reacţiilor:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl \quad (1)$$

$$C_6H_5Cl + 2\ NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O \quad (2)$$

$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl \quad (3)$$

Acest procedeu necesită temperaturi şi presiuni ridicate (360°C şi 340 at), la reacţia de hidroliză, precum şi utilaje din oţeluri speciale, datorită corosivităţii puternice a mediului de reacţie în condiţiile de lucru. Economicitatea procedeului este influenţată de preţul clorului şi al hidroxidului de sodiu, care au o pondere destul de importantă în structura preţului de cost al produsului finit.

3. Prin clorurarea benzenului cu ajutorul acidului clorhidric în prezenţă de aer şi vapori de apă, cu ajutorul catalizatorilor, urmată de hidroliza monoclorbenzenului obţinut, cu ajutorul vaporilor de apă (procedeul regenerativ), conform reacţiilor:

$$C_6H_6 + HCl + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O \quad (4)$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl \quad (5)$$

Deşi faţă de procedeul menţionat anterior acesta prezintă avantajul renunţării la clor şi hidroxid de sodiu — acidul clorhidric fiind reutilizat—randamentul de numai 10% obţinut la o singură trecere a monoclorbenzenului peste silicagel pentru hidroliză precum şi temperaturile relativ ridicate — atît la clorurarea benzenului cu acid clorhidric (200—230°C), cît şi la hidroliza monoclorbenzenului (500°C) — creează condiţii grele de lucru, provocînd corodarea utilajelor şi, ca urmare, impunînd necesitatea folosirii unor materiale speciale foarte costisitoare.

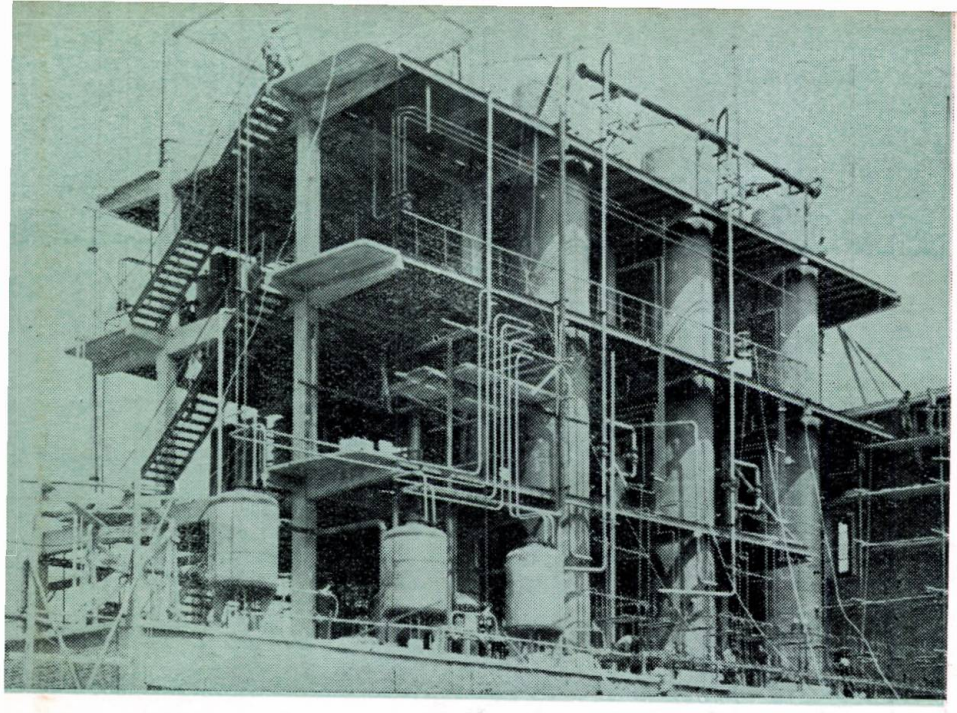


Fig. 2. Instalaţia de oxidare a izopropilbenzenului.

4. Prin alchilarea benzenului cu propilenă, oxidarea izopropilbenzenului rezultat cu ajutol aerului şi scindarea hidroperoxidului de izopropilbenzen (hidroperoxidul de cumen), cu formare de fenol şi acetonă, conform reacţiilor :

$$C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5\ CH\ (CH_3)_2 \quad (6)$$

$$C_6H_5CH\ (CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2\ OOH \quad (7)$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2\ OOH \rightarrow C_6H_5OH + (CH_3)_2\ CO \quad (8)$$

Acest procedeu, conform căruia valorificarea propilenei se poate face şi sub formă de fracţiune C_3, nu necesită temperaturi ridicate şi nu ridică probleme de coroziune atît de mari ca cele două procedee anterioare pe bază de monoclorbenzen. De asemenea, acest procedeu mai prezintă avantajul că permite obţinerea concomitentă a acetonei în proporţie de 0,6 t/t fenol — fapt deosebit de important pentru satisfacerea necesităţilor sporite de acetonă ale industriei organice de sinteză, în care aceasta este larg folosită ca solvent.

În tabela 1 se indică comparativ principalii indici de caracterizare ai celor patru procedee industriale descrise; rezultă evident avantajele pe care le prezintă procedeul de fabricare a fenolului din izopropilbenzen, mai ales atunci cînd necesităţile de fenol şi acetonă pot fi acoperite cu ajutorul unei singure instalaţii.

În cadrul sprijinului pe care îl primim din partea Uniunii Sovietice, pe linia dezvoltării industriei noastre chimice, la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti se construieşte o instalaţie modernă de fenolacetonă, cu o capacitate de producţie anuală de 18 000 t fenol şi 11 000 t acetonă; U.R.S.S. ne-a livrat documentaţii tehnice pentru întocmirea proiectelor în R.P.R., materiale şi utilaje, acordîndu-ne totodată asistenţa tehnică necesară pentru punerea în funcţiune a acestei instalaţii ce urmează să aibă loc în curînd.

Tabela 1

Indicele de caracterizare	Fenol obţinut prin sulfonare	Fenol obţinut prin procedeul Dow	Fenol obţinut prin procedeul regenerativ	Fenol şi acetonă obţinute din izopropilbenzen
Consum specific de materii prime/t fenol, t	C_6H_6 0,907 H_2SO_4 1,558 NaOH 1,542	C_6H_5Cl 1,134 NaOH 1,243 HCl 0,465	C_6H_6 0,988 HCl 0,172 aer 2 177	$C_6H_5CH(CH_3)_2$ 1,288 aer 1,361
Randamentul, %	85 - 92	90 – 98	70 – 85	90—93
Temperatura de reacţie maximă folosită, °C	300 – 400	340 – 400	Faza I 200 – 230 Faza II 350 – 500	
Gradul de conversie la o singură trecere	5 – 6	35 – 45	Faza I 8 – 15 Faza II 10 – 15	25 – 30
Investiţiile necesare /t de fenol, comparativ, %				
a) pentru producţia de bază	135	225	240	100
b) inclusiv pentru materii prime, materiale energetice	180	220	235	100
Preţul de cost/tona fenol, comparativ %	140	190	185	100

Obţinerea fenolului şi acetonei din benzen şi propilenă

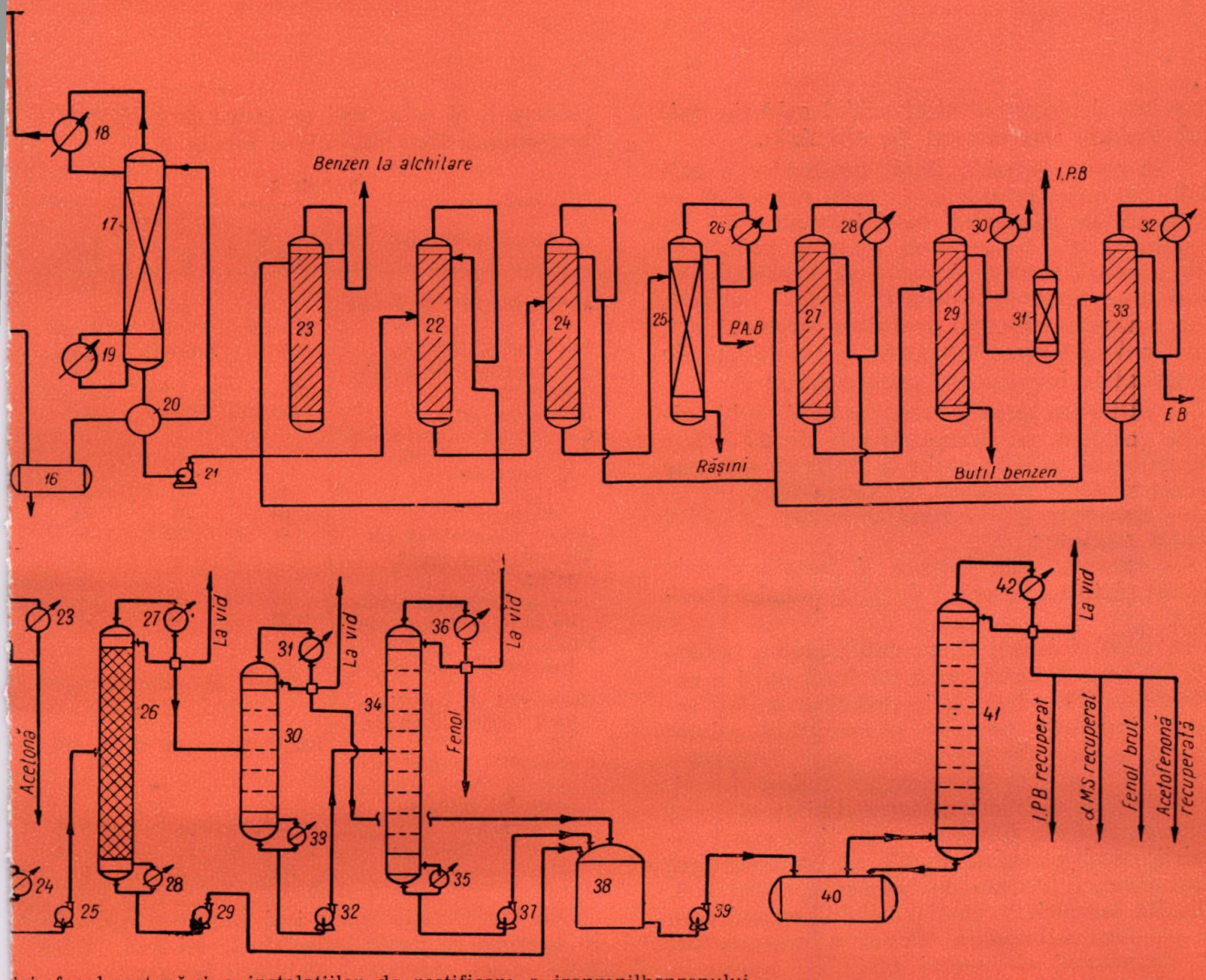
Procedeul de obţinere a acestor două produse comportă următoarele trei faze :

a) obţinerea izopropilbenzenului prin alchilarea benzenului cu propilenă, conform reacţiei (6) ;

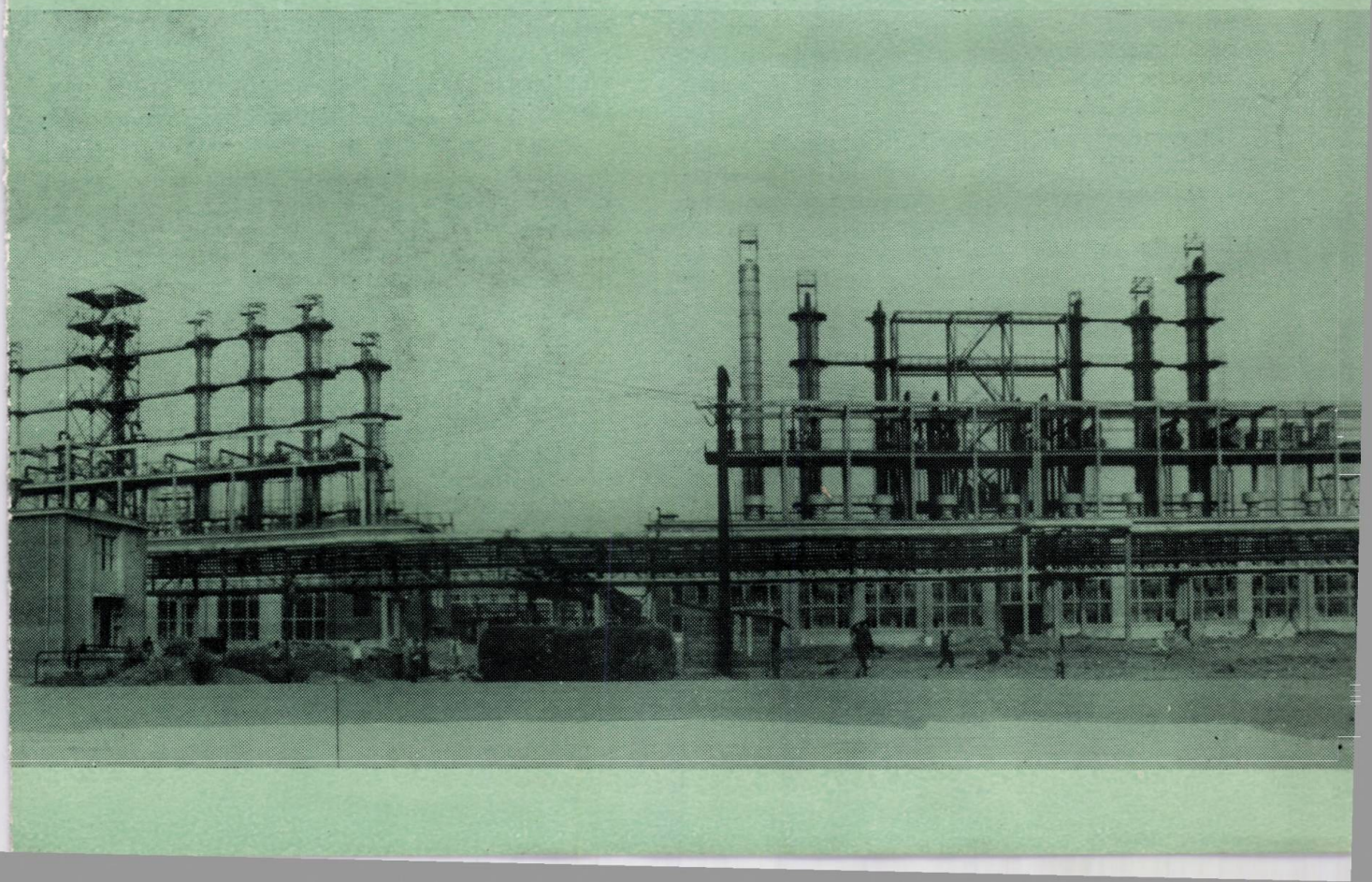
b) oxidarea izopropilbenzenului la hidroperoxid de izopropilbenzen, conform reacţiei (7) ;

c) scindarea hidroperoxidului de izopropilbenzen, în prezenţă de acid sulfuric, cu obţinerea concomitentă a fenolului şi acetonei, conform reacţiei (8).

Pentru obţinerea izopropilbenzenului din benzen şi propilenă se folosesc pe scară in-



iei fenol-acetonă şi a instalaţiilor de rectificare a izopropilbenzenului



dustrială drept catalizatori acidul sulfuric, acidul fosforic sau clorura de aluminiu.

În cazul folosirii drept catalizator a acidului sulfuric, propilena — care trebuie să se găsească în proporţie de minimum 30% în fracţiunea C_3 folosită ca materie primă — reacţionează aproape integral cu benzenul, obţinîndu-se izopropilbenzen de înaltă puritate. Schema tehnologică şi aparatura necesară sînt relativ simple, însă procedeul prezintă şi unele dezavantaje importante, printre care :

— obţinerea unor cantităţi mari de acid sulfuric rezidual, cu o concentraţie de 80—82%, pentru care trebuie găsită o utilizare sau trebuie prevăzute instalaţii de regenerare ;

— aparatura este supusă coroziunii de către acidul sulfuric ;

— consumul de benzen şi propilenă este ridicat, datorită formării de di- şi polialchilbenzeni.

În cazul folosirii drept catalizator a acidului fosforic, datorită productivităţii mari a reactoarelor (150—300 kg izopropilbenzen/m^3 reactor) instalaţia necesită o aparatură relativ simplă şi cu gabarite relativ mici. Consumul de catalizator este de asemenea redus. Totuşi, procedeul de alchilare a benzenului cu ajutorul acidului fosforic prezintă — ca şi în cazul folosirii catalizatorului H_2SO_4 — dezavantajul unui consum ridicat de benzen şi propilenă, datorită formării de di- şi polialchilbenzeni, care nu se dezalchilează în timpul procesului. Un alt dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că izopropilbenzenul obţinut conţine hidrocarburi nesaturate, care influenţează asupra calităţii. Cu toate acestea, în anumite condiţii, folosirea procedeului este raţională : de exemplu, în cazul realizării unei asemenea instalaţii împreună cu o instalaţie de hidratare directă a olefinelor — care foloseşte acelaşi catalizator — construindu-se în această situaţie o instalaţie comună pentru fabricarea catalizatorului.

În cazul folosirii clorurii de aluminiu drept catalizator la alchilarea benzenului cu propilenă, schema de lucru şi aparatura folosită nu diferă în ansamblu faţă de procedeele descrise. Producţia de izopropilbenzen/m^3 reactor este ridicată (150—300 kg/h şi m^3 de reactor), iar raportul molar benzen : propilenă este mai favorabil decît la celelalte două procedee.

Marele avantaj pe care îl prezintă procesul de alchilare a benzenului cu ajutorul clorurii de aluminiu constă în consumul redus de reactanţi, în plus, clorura de aluminiu este singurul catalizator în prezenţa căruia are loc şi procesul dezalchilării di- şi polialchilbenzenilor. Ca şi în cazul procedeului care foloseşte acid sulfuric, clorura de aluminiu are o acţiune corosivă asupra utilajelor, impunînd căptuşirea anticorosivă a unora dintre ele. Parametrii principali ai celor trei procedee de alchilare a benzenului sînt indicaţi în tabela 2.

Tabela 2

Parametri principali	Alchilare cu :		
	H_2SO_4	H_3PO_4	$AlCl_3$
Propilenă în fracţiunea C_3, % greutate	29—79	29—34	29—79
Raportul C_6H_6:C_3H_6	4:1	3:1—4:1	2,5:1
Temperatura de alchilare, °C	35—40	220—250	80—100
Presiunea, at	4—10	15—25	1—5
Compoziţia amestecului de hidrocarburi, % greutate			
C_6H_6	66	66	66
C_3H_6	34	34	34
Viteza volumetrică, l/h	—	2,5—3,5	—
Timpul de contact, min:			
— în primul reactor	35	—	—
— în al doilea reactor	30	—	—
Producţia de izopropilbenzen/m^3 reactor/h,kg	200	150—300	150—300
Consumul de catalizator/t izopropilbenzen, kg	120—150	4—6	15—20
Compoziţia masei de reacţie după alchilare, % greutate			
— benzen	73—74	76	61—71
— izopropilbenzen	24—35	21	38—28
— polialchilbenzen	3,0	3,0	1

Din comparaţia celor trei procedee aplicate în prezent pe scară industrială, cel mai avantajos apare procedeul alchilării benzenului cu ajutorul clorurii de aluminiu, cu folosirea propilenei sub formă de fracţiune propan-propilenă ; aceste avantaje constau atît în parametrii procesului tehnologic, cît şi în consumul mai redus de materii prime. În cazul special al instalaţiei de fenol-acetonă din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti, aplicarea procedeului de alchilare a benzenului cu ajutorul clorurii de aluminiu mai prezintă şi următoarele avantaje :

— se poate folosi ca sursă de propilenă o fracţiune propan-propilenă cu un conţinut de etilenă de pînă la 1%, întrucît etilbenzenul obţinut prin alchilare poate fi valorificat în continuare prin fabricarea stirenului, respectiv polistirenului ;

— cantităţile necesare de clorură de aluminiu se produc chiar în cadrul complexului industrial Borzeşti-Oneşti ;

— fracţiunea propan-propilenă folosită ca materie primă este livrată de o rafinărie vecină cu instalaţia de alchilare ;

— benzenul folosit este produs în ţară, în cadrul unei instalaţii de reformare catalitică ;

— izopropilbenzenul obţinut este folosit ca produs intermediar şi la fabricarea α — metilstirenului utilizat la fabricarea cauciucului sintetic.

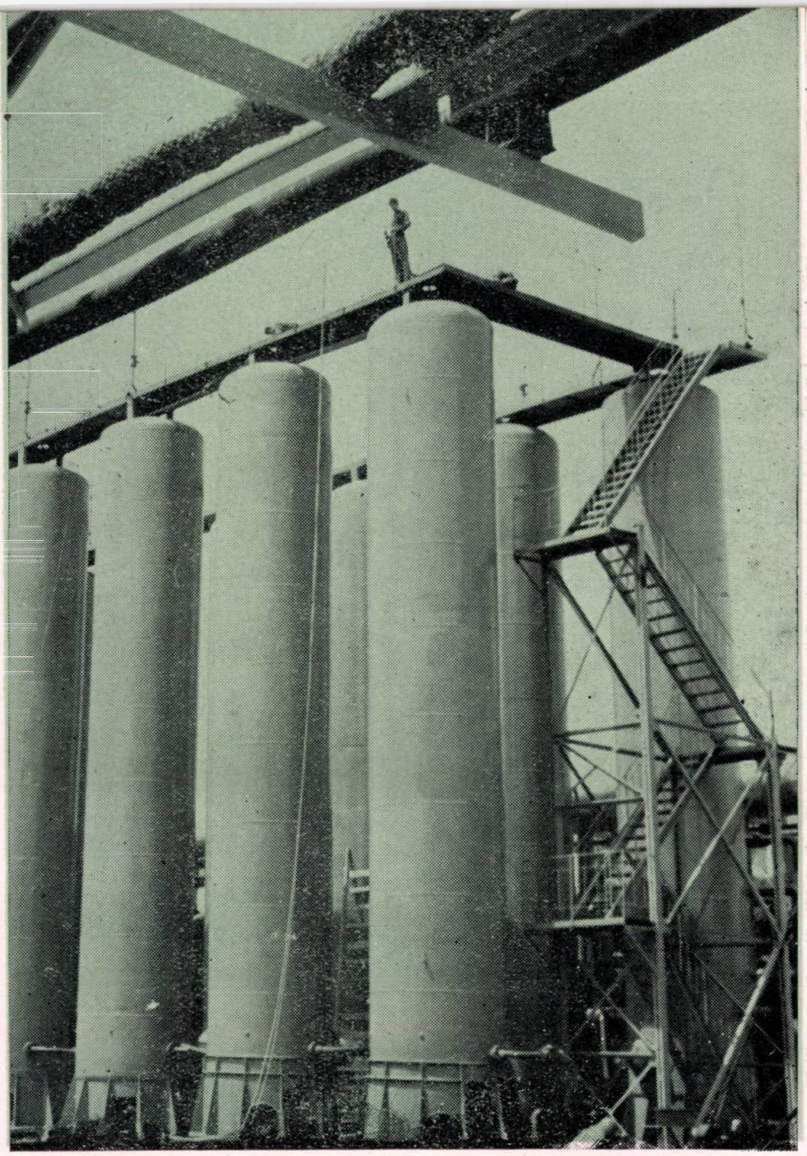


Fig. 4. Vedere parţială a instalaţiei de gaz inert şi aer comprimat din cadrul combinatului.

Descrierea instalaţiei

a) *Prepararea şi rectificarea izopropilbenzenului* (schema 1). Clorura de aluminiu care serveşte drept catalizator al reacţiei de alchilare este adusă în aparatul cu agitator *1*, în care se pompează şi fracţiunea de polialchilbenzeni. Complexul de catalizator preparat în vasul cu agitator *1* este introdus continuu, cu ajutorul pompei *2*, în aparatul de alchilare *3*. Procesul de alchilare se desfăşoară la circa 5 at, la temperatura de 105—115°C. În partea de jos a aparatului de alchilare se introduce şi şarja de benzen uscat, fracţiunea de polialchilbenzeni recirculată şi fracţiunea propan-propilenă.

Gazul rezultat la vîrful aparatului de alchilare *3* trece prin condensatorul *4*; benzenul condensat este recirculat la alchilare, iar propanul, cu un conţinut neînsemnat de vapori de benzen, este dirijat la instalaţia de absorbţie a propanului.

Masa de reacţie trece într-un decantor *5*, de unde complexul de catalizator este returnat în aparatul *3*, iar masa de reacţie trece în vasul colector *6*. Propanul separat prin laminare, împreună cu vaporii de benzen, trece prin separatorul *7* în condensatorul *8*, de unde condensatul se scurge în decantorul *9*; tot aici este trecută şi masa de reacţie din separatorul *7*. După descompunerea complexului de catalizator, care se recirculă la alchilare, masa de reacţie este trecută în decantorul *10*. Din decantorul *10*, stratul superior de hidrocarburi este spălat cu apă în coloana *11* şi decantorul *12*. Stratul inferior din decantoare şi coloana de spălare este colectat într-un decantor şi distilat cu abur, într-un blaz cu fracţiune periodică.

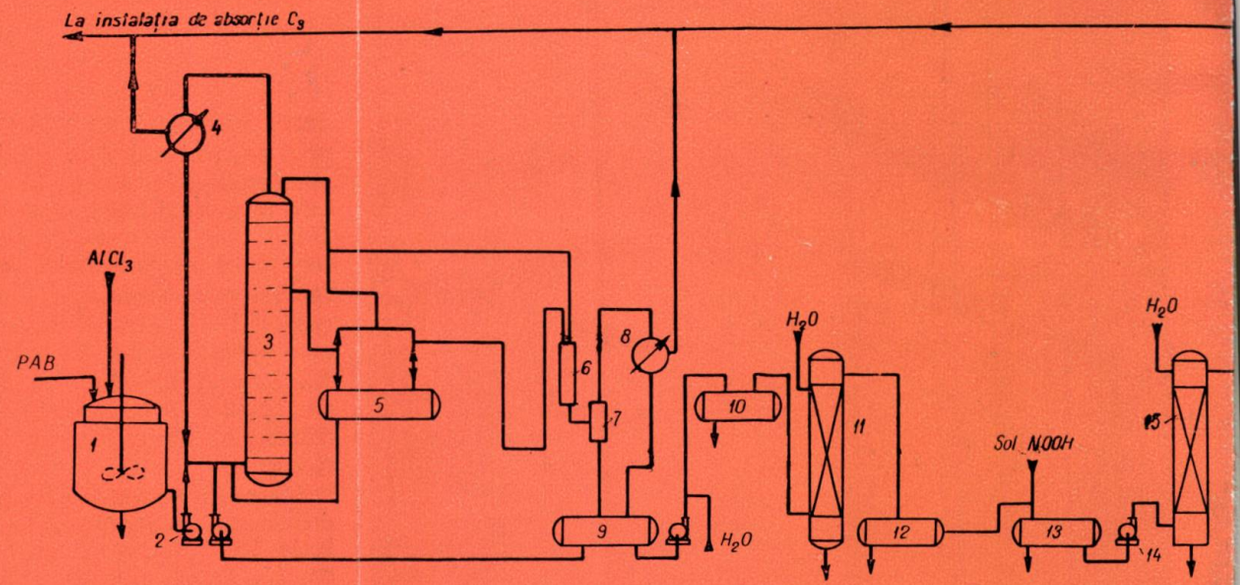
Masa de reacţie din decantorul *12* este în continuare neutralizată în aparatul *13*, cu o soluţie 10% NaOH, şi spălată cu apă în coloana *15*. După o nouă decantare în vasul *16*, masa de reacţie este separată de propan în coloana *17*. Din blazul coloanei *17*, izopropilbenzenul brut este trimis la rectificare cu ajutorul pompei *21*. Pentru separarea benzenului antrenat, vaporii de propan sînt supuşi absorbţiei cu fracţiunea de polialchilbenzeni, în două coloane; apoi, propanul este neutralizat, spălat şi îndreptat spre reţeaua de combustibil.

Masa de reacţie rezultată de la alchilare se preîncălzeşte şi apoi se introduce în coloana de distilare *22*, prevăzută cu talere. Din această coloană, care funcţionează la presiune atmosferică, se elimină pe la partea superioară benzenul nealchilat, care se usucă trecînd prin coloana *23* şi apoi se reintroduce în circuitul instalaţiei de alchilare. Pe la partea inferioară a coloanei *22* se evacuează masa de reacţie lipsită de benzen, conţinînd izopropilbenzen, etilbenzen, polialchilbenzeni, butilbenzeni şi răşini. Acest amestec este introdus în coloana de rectificare *24*, prevăzută cu talere. Această coloană, care funcţionează la presiune redusă, este destinată separării izopropilbenzenului de celelalte produse. Izopropilbenzenul tehnic, care se separă la vîrful coloanei *24*, este supus unei noi distilări în coloana cu talere *27* -- pentru eliminarea etilbenzenului tehnic — care funcţionează la presiune atmosferică. Lichidul care se evacuează pe la baza coloanei *24*, conţinînd polialchilbenzeni şi răşini, este introdus în coloana *25*, prevăzută cu umplutură. Această coloană lucrează sub vid înaintat şi este destinată separării polialchilbenzenilor de răşini.

Lichidul, care se evacuează pe la baza coloanei *27*, conţinînd izopropilbenzen şi butilbenzeni, este supus rectificării sub vid în coloana *29*, prevăzută cu talere, în scopul obţinerii izopropilbenzenului rectificat; acesta se evacuează pe la partea superioară a coloanei. Izopropilbenzenul rectificat este apoi uscat, trecînd prin coloana *31* — umplută cu hidroxid de sodiu — şi apoi trimis în depozit. Butilbenzenii se evacuează pe la baza coloanei *29*.

Etilbenzenul tehnic rezultat la partea superioară a coloanei *27* este introdus în coloana de

SCHEMA 1



SCHEMA 2

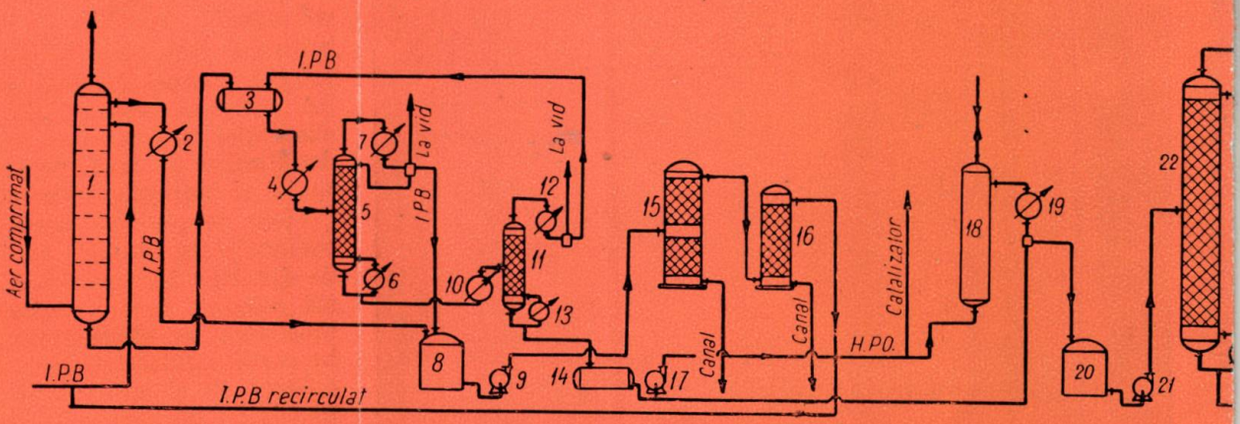
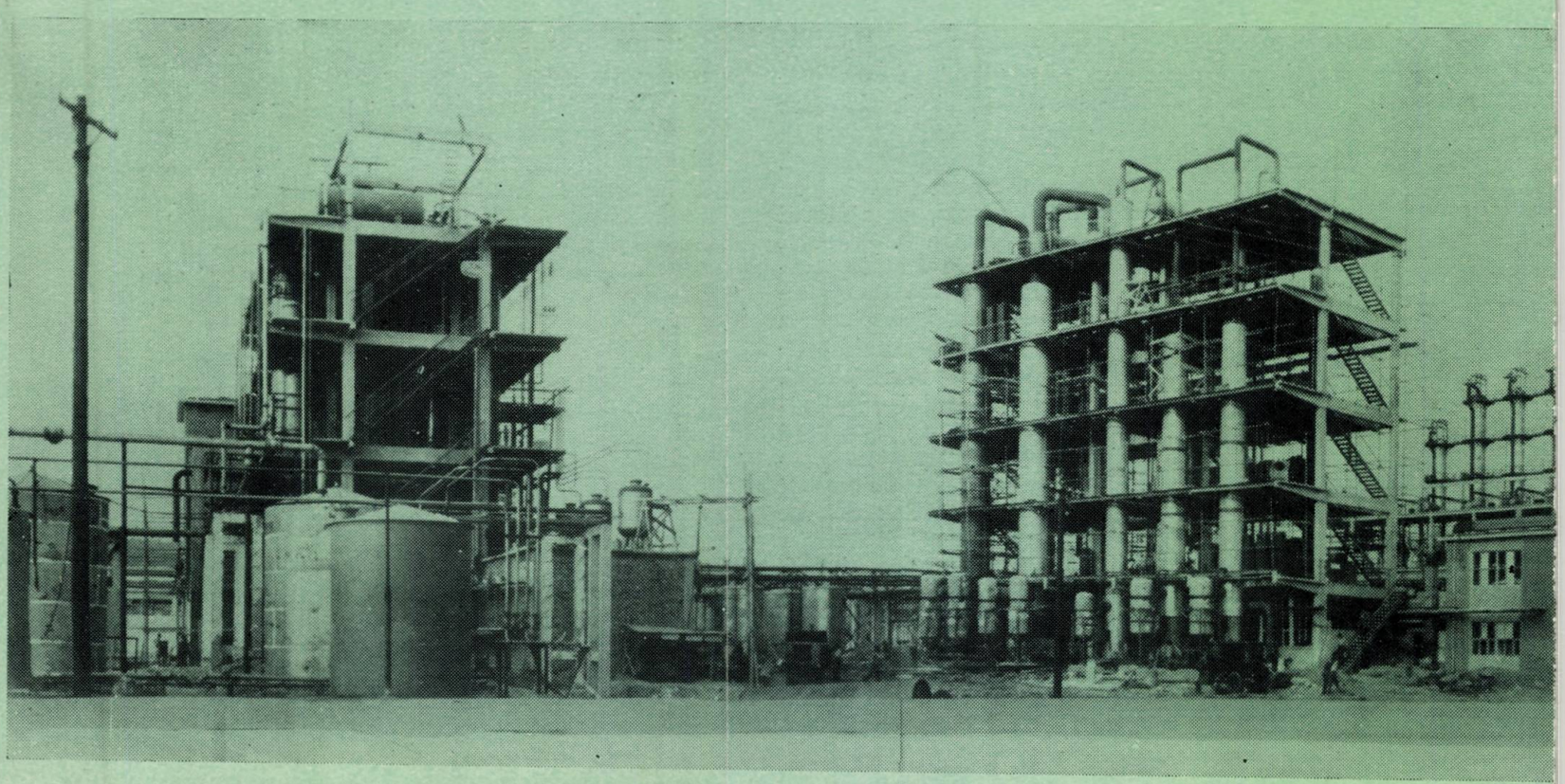


Fig. 3. Vedere generală a instalaț



rectificare *33*, prevăzută cu talere, care lucrează la presiune atmosferică. La partea inferioară a acestei coloane se separă o fracţiune conţinînd izopropilbenzen, care se recirculă în coloana *27*.

b) *Oxidarea izopropilbenzenului şi scindarea hidroperoxidului în fenol şi acetonă* (schema 2). Izopropilbenzenul rectificat rezultat din instalaţia descrisă, în amestec cu izopropilbenzenul recirculat din instalaţia de oxidare, este introdus pe la partea superioară a coloanei de oxidare *1*, în care circulă în contracurent, de jos în sus, aerul necesar oxidării. Dată fiind exotermicitatea reacţiei, coloana de oxidare este răcită în exterior pentru menţinerea condiţiilor optime de temperatură.

Produsele de oxidare care se evacuează continuu pe la partea inferioară a coloanei *1* sînt introduse în vasul intermediar *3*, care alimentează continuu coloana de rectificare *5*. În această coloană are loc separarea izopropilbenzenului nereacţionat — care se evacuează pe la partea superioară—de hidroperoxidul de izopropilbenzen brut — care se evacuează pe la partea inferioară şi se trimite în coloana de distilare *11*. Izopropilbenzenul separat la partea superioară a coloanei *11* se reciclează în vasul *3*, pentru a intra în circuitul de rectificare ; restul de izopropilbenzen separat la vîrful coloanei *5* şi la vîrful coloanei de oxidare *1* se colectează în vasul colector *8*, de unde — cu ajutorul pompei *9* — se trimite în coloanele *15* şi *16* ; aici are loc spălarea şi uscarea izopropilbenzenului, înainte de a fi retrimis la oxidare.

Hidroperoxidul de izopropilbenzen rezultat din coloana *11* este colectat în vasul *14*, de unde — cu ajutorul pompei *17* — este trimis în reactorul *18*, în care are loc descompunerea în fenol şi acetonă, în prezenţă de catalizator acid. O parte din produsul descompus este trecută, prin intermediul vasului tampon *20* şi al pompei *21*, în coloana *22*, iar o parte se reciclează cu ajutorul pompei *17*, în reactorul 18.

În coloana *22* are loc separarea acetonei pe la vîrful acesteia ; fenolul brut care se evacuează pe la partea inferioară se trimite cu ajutorul pompei *25* în coloana *26*. La partea inferioară a acestei coloane se separă răşini, care — cu ajutorul pompei *29* — se colectează în vasul *38* ; pe la partea superioară se separă fenolul împreună cu α-metilstirenul, care se introduce în coloana *30*. La vîrful acestei coloane se separă din nou α-metilstirenul, care este colectat în vasul *38*, iar pe la partea inferioară a coloanei — fenolul, care — cu ajutorul pompei *32* — este trimis în coloana *34*. În coloana *34* se separă la partea superioară fenolul tehnic, iar la partea inferioară acetofenonă cu puţin fenol, care se trimite cu pompa *37* în vasul colector *38*. Din vasul colector *38*, reziduurile fenolice sînt trimise cu ajutorul pompei *39*, în mod discontinuu, în blazul *40* şi coloana *41*, unde se separă izopropilbenzenul, α-metilstirenul, mici cantităţi de fenol şi de acetofenonă.

*

Caracteristic întregii instalaţii de fabricare a fenolului şi acetonei este gradul înalt de automatizare. Procesul tehnologic este urmărit din camera de comandă, care permite supravegherea în condiţii optime a funcţionării instalaţiei. Instalaţia dispune de aparatură de măsură şi control automată modernă, de gabarit redus, pentru reglarea temperaturii, presiunii, nivelurilor, debitelor şi altor parametri ai procesului, precum şi de dispozitive de blocare automată a coloanelor de oxidare în cazul unor devieri de la parametrii regimului tehnologic. Majoritatea utilajelor sînt montate în aer liber, ceea ce a permis realizarea unor importante economii la investiţii.

Atît din punctul de vedere al concepţiei tehnologice cît şi din punctul de vedere al automatizării, noua instalaţie de fenol-acetonă din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti reprezintă una dintre cele mai moderne instalaţii de acest gen.

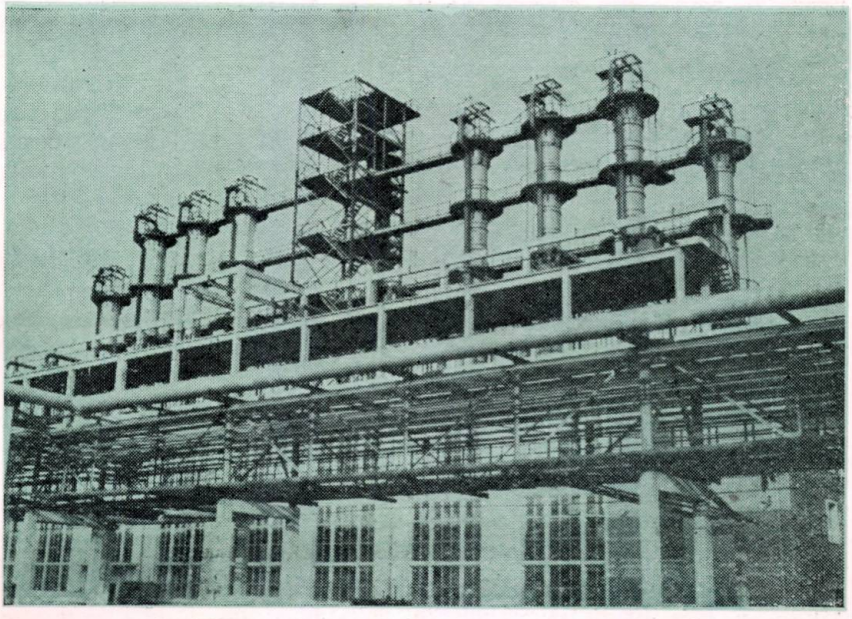


Fig. 5. Instalaţia de rectificare a izopropilbenzenului.

LUCRĂRI DE VERIFICARE CALITATIVĂ A ȚEVILOR DIN CPV RIGIDĂ FABRICATE ÎN ȚARA NOASTRĂ

Ing. Madeleine Ivanoff și ing. T. Boiangiu

Hotărîrile Congresului al III-lea al P.M.R. privitoare la planul de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960—1965 prevăd, printre altele, creșterea producției de materiale plastice de 14 ori față de anul 1959, atingîndu-se în anul 1965 o producție de 95 000 t. Dintre materialele plastice a căror producție se va dezvolta cu precădere în această perioadă este și clorura de polivinil — material care se fabrică în prezent cu succes în țara noastră.

Unul dintre sectoarele importante în care clorura de polivinil poate și trebuie să fie utilizată este sectorul instalațiilor tehnico-sanitare ; ea este un important înlocuitor al țevilor metalice feroase și neferoase. Folosirea clorurii de polivinil pentru confecționarea de țevi de instalații tehnico-sanitare în instalații exterioare și interioare, de presiune și de scurgere, pentru aducțiuni de apă potabilă și pentru scurgerea apelor uzate realizează în primul rînd economisirea unor mari cantități de material feros și neferos valoros, ca oțel, plumb etc. În plus, aceste țevi prezintă o sumă de alte avantaje față de țevile din material clasic, pe care le înlocuiesc, și anume : au greutate redusă, sînt anticorosive, crapă mai greu cînd îngheață apa în ele, se montează mai simplu, mai ușor și mai repede, constituie un bun amortizor fonic etc.

Datorită avantajelor deosebite pe care le prezintă, țevile din clorură de polivinl au căpătat o largă utilizare pe plan mondial.

În U.R.S.S., de pildă [1, 2, 3, 4], utilizarea acestor țevi a luat o amploare deosebită. La construirea universității „Lomonosov" au fost folosite ~ 30 km de conducte din CPV pentru rețeaua de ape uzate. De asemenea într-o serie de clădiri pentru locuințe din Moscova și alte orașe au fost instalate țevi din CPV în instalațiile interioare de apă potabilă. Pentru viitor este prevăzută extinderea utilizării acestui nou material. O situație asemănătoare există și în Republica Socialistă Cehoslovacă și în R.D.G. [5, 6].

Producția de țevi CPV rigidă în R.F.G. [7, 8] a atins în 1959 4 500 t ; acestea au fost folosite în instalații interioare de scurgere, alimentări cu apă și branșamente la clădiri. Folosirea în R.F.G. [9] a 4 500 t țevi din CPV rigidă a dus în anul 1959 la înlocuirea a 30 000 t țevi metalice feroase și neferoase.

În țara noastră, fabricarea țevilor din CPV rigidă a început în urmă cu doi ani, la fabrica de mase plastice „București".

O problemă importantă pentru promovarea cu deplin succes tehnico-economic a țevilor din CPV rigidă în instalații interioare, care la noi în țară nu a fost studiată sistematic pînă în anul acesta, este comportarea în timp a acestor țevi la presiuni interioare constante, cunoscut fiind că ele trebuie să aibă aceeași viabilitate ca și țevile pe care le înlocuiesc. Această problemă a făcut obiectul unor cercetări efectuate în anul 1960 de către un colectiv aparținînd Institutului de cercetări chimice, Institutului de cercetări pentru construcții și fabricii de mase plastice „București".

Este cunoscut faptul că materialele plastice au un domeniu de deformare elastică foarte redus. Eforturi care să limiteze solicitarea mecanică a materialului numai la zona elasticității ar necesita supradimensionări neraționale. Limita de deformare elastică o dată depășită, materialele plastice prezintă însă fenomenul de fluaj, denumit și „curgerea la rece", care poate conduce în timp la distrugerea lor prin alungire continuă pînă la rupere. Viteza de distrugere a materialului datorită fluajului depinde de mărimea forței aplicate. Cu cît forța este mai mică, cu atît timpul necesar distrugerii este mai mare.

Curba de scădere în timp a rezistenței la tracțiune poartă denumirea de „curbă de regresie" a materialului. Curba de regresie nu poate fi determinată și exprimată prin calcule matematice, ci numai practic, prin încercări multiple pe epruvete. Astfel, pentru a cunoaște comportarea la tracțiune a CPV rigidă, Buchmann [10] a executat timp de doi ani numeroase încercări pe epruvete lamelare, tăiate din conducte ; el a stabilit că la o sarcină de 190 kgf/cm^2, regresiunea rezistenței în raport cu timpul încetează după 1 000—2 000 ore. Această valoare este denumită „rezistența de durată" (stabilitatea în timp). Deși țevile și piesele lor de îmbinare din CPV rigidă, solicitate tridimensional prin presiunile interne, reacționează puțin diferit la fluaj față de o epruvetă lamelară, rezultatele lui Buchmann au stat la baza dimensionării grosimii pereților pentru țevi.

Formula de calcul al grosimii pereților este :

$$s = \frac{p \times d}{2\sigma + p},$$

în care :

s reprezintă grosimea pereţilor ţevii, mm ;

p — presiunea nominală, kgf/cm^2 ;

d — diametrul exterior al ţevii, mm ;

$\sigma = \frac{\sigma_{50}}{k}$ — tensiunea tangenţială admisibilă,

σ_{50} fiind tensiunea tangenţială de durată după 50 ani, iar

k — coeficientul de siguranţă.

Normele naţionale ale diferitelor ţări cu experienţă în domeniul folosirii materialelor plastice şi recomandările I.S.O. indică următoarele valori pentru σ_{50}, k şi σ;

$\sigma_{50} = 180$ kgf/cm^2, valoarea rezistenţei de durată stabilită de Buchmann :

$$k = 3 ;$$

$$\sigma = \frac{180}{3} = 60 \text{ kgf/cm}^2.$$

Elementele care intră în componenţa factorului de siguranţă sînt : asigurarea rezistenţei peste 50 de ani, asigurarea contra şocului, contra tensiunilor proprii rezultate din montare, contra tensiunilor datorite forţelor exterioare, contra tensiunilor provenite din variaţii de temperatură. Curba de scădere în timp a rezistenţei ţevilor din CPV rigidă la presiunea hidraulică de durată a fost stabilită de I.S.O. în urma unui vast program de experimentări, care s-au întins pe o perioadă de mulţi ani ; ea a fost adoptată de ţările care fac parte din această organizaţie, printre care şi ţara noastră. Această curbă de reprezentare dublu logaritmică are alura din figura 1.

Fig. 1. Curba I.S.O.

Pentru verificarea înscrierii calitative a ţevilor din CPV rigidă fabricate în ţara noastră pe curba I.S.O., colectivul s-a folosit de metoda prezentată în norma DIN 8061-59 (proiect) ca fiind cea mai riguroasă dintre toate normele apărute pînă în prezent.

Din punct de vedere al încercăriior de presiune, norma DIN prevede două feluri de încercări. Prima este *proba de fabricaţie*, care se efectuează la 20°C, timp de o oră, la o presiune corespunzătoare unui $\sigma = 390$ kgf/cm^2 aplicat în formula menţionată. Această probă verifică dacă în cursul producţiei calităţile ţevii rămîn identice.

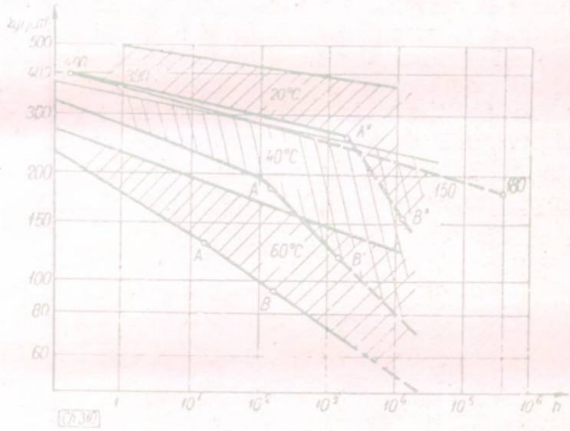


Fig. 2. Cîmpul de variaţie al curbelor de rezistenţă la presiune de durată, la diverse calităţi de tuburi din CPV dură.

Al doilea fel de încercări, denumite *proba de calitate*, verifică viabilitatea tuburilor din CPV rigidă timp de 50 de ani. Probele de calitate conţin trei încercări, toate făcute la 60°C, adică la limita superioară a domeniului de folosire ; ele durează 1, 20 şi 200 ore şi se execută o dată pe an sau la schimbarea materiei prime sau a procesului tehnologic. La probele de calitate se indică : $\sigma = 140$ kgf/cm^2 pentru încercări de o oră, $\sigma = 105$ kgf/cm^2 pentru încercări de 20 ore şi $\sigma = 85$ kgf/cm^2 pentru încercări de 200 ore. Metoda DIN se bazează pe experienţele lui Niklas şi Hiffländer [11], care au constatat :

1. Pentru a avea certitudinea calităţii superioare a ţevii, care să asigure o durată de funcţionare, în condiţii normale de presiune, timp de 50 de ani, este necesară verificarea rezistenţei de durată după o funcţionare de ordinul a 10^3—10^4 ore la temperatura de 20°C, deoarece unele calităţi de ţevi din CPV rigidă prezintă în această porţiune un punct de inflexiune (*A''* fig. 2) care aruncă valoarea rezistenţei peste 50 de ani sub limita tensiunii tangenţiale admisibile de 180 kgf/cm^2.

2. Există similitudine între curbele de comportare în timp a ţevilor din material plastic supuse la presiuni constante şi temperaturi diferite (fig. 2). Astfel, inflexiunea înregistrată la o anumită durată de funcţionare pe curba

de presiuni la temperatura de 60° C (*A*) se repetă pentru același material pe curba de presiuni la temperatura de +40°C după o durată de funcționare de 10^1 ore mai mare (*A'*), iar pe curba de presiuni la temperatura de +20°C după o durată de funcționare de 10^2 ori mai mare (*A''*). Aceasta se datorește faptului că fenomenul de fluaj al materialului este grăbit; materialul îmbătrînește artificial, forțat, prin ridicarea temperaturii. Același lucru îl afirmă Bartenev [12], precizînd că, dintre factorii care influențează procesul de rupere și rezistența polimerilor, numai doi determină ruperea materialului: tensiunea în timp și temperatura. Similitudinea curbelor permite scurtarea duratei încercărilor la perioade de timp de ordinul 10^2 în regim de temperatură de + 60°C, corespunzînd cu durata de încercare de ordinul 10^4 în regim de temperatură de +20°C (fig. 3).

Fig. 3. Compararea curbelor I.S.O. și DIN de rezistență a tuburilor de CPV dură, la presiune de durată.

Experiențele pe țevile din CPV rigidă, fabricate de fabrica de mase plastice „București", au fost efectuate la un stand de încercare la presiune realizat de Icechim, cu apatură existentă în țară.

Standul pentru încercarea țevilor la presiune de durată (fig. 4) este compus dintr-o baie de apă termostatată *1*, prevăzută cu izolare termică. Încălzirea apei din baie este asigurată printr-o rezistență de încălzire imersată *2*, iar termostatarea apei se face printr-un termometru de contact *3*. În scopul omogenizării temperaturii în toată baia s-a prevăzut și un agitator cu elice *4*. În baie se află dispozitivul suport pentru tuburile de încercat, complet imersat în apă.

Standul dispune de patru posturi pentru montat epruvete tubulare *5*, prevăzute cu dispozitive de prindere și fixare speciale, metalice. Fiecare post este prevăzut cu cîte un manometru *6* și cîte un ventil de reglaj *7*, pus în legătură prin intermediul unui distribuitor comun *8* din țeavă cu o pompă de mînă *9* și un rezervor de apă *10*. În condițiile menționate au fost experimentate țevi de clorură de poli-

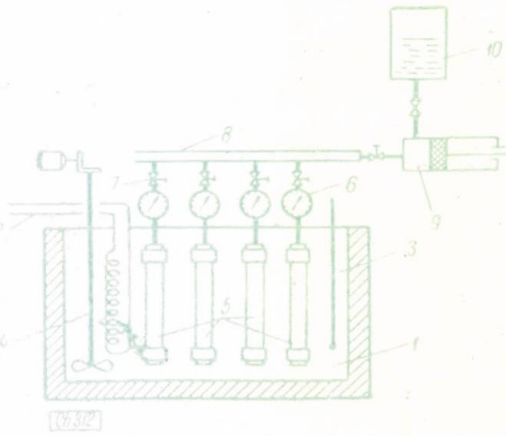


Fig. 4. Schița standului de încercare:
1 – baie termostatată; *2* – rezistență electrică; *3* – termometru de contact; *4* – agitator cu elice; *5* – epruvete tubulare cu dispozitive de prindere; *6* – manometre; *7* – ventile de reglaj; *8* – distribuitor apă; *9* – pompă de mînă; *10* – rezervor de apă.

vinil rigidă, fabricate din material produs în țară, de categorie ușoară și grea, de următoarele dimensiuni: 16×1,8; 25×2,75; 32×3,5 și 16×1,0.

Pentru a avea certitudinea asigurării condițiilor de calitate specificate în DIN 8061-59 pentru un produs nou, unde imperfecțiunile sînt inerente începuturilor, s-a hotărît de către fabrica de mase plastice „București" îngroșarea temporară a pereților țevilor de categoria G cu ~ 30% față de dimensiunile prevăzute în DIN; aceste dimensiuni au intrat în formula de stabilire a presiunilor de încercare:

$$p = \frac{2s \cdot s\sigma}{d - s}.$$

Această supradimensionare atrage, bineînțeles, după sine scăderea cu 10—28% a solicitărilor în pereți față de valorile prescrise în DIN. Este de la sine înțeles că tehnologia de fabri-

Fig. 5. Curba comparativă a grosimilor de pereți la tuburile executate de fabrica de mase plastice „București" față de recomandările DIN.

care, odată pusă la punct, se va tinde în mod normal spre reducerea grosimii pereţilor, astfel încît să se realizeze $\sigma = 60$ kgf/cm^2. Experienţele efectuate după această metodă au arătat că :

1. Ţevile din CPV rigidă produse în ţara noastră din material indigen au rezistat presiunilor de încercare calculate, în termenul prescris, înscriindu-se în curba I.S.O. Aceste rezultate sînt comparabile cu rezultatele prezentate de literatura de specialitate, asigurînd viabilitatea ţevilor pentru o durată de aproximativ 50 de ani.

2. Supradimensionarea pereţilor adoptată temporar a redus valoarea tensiunilor tangenţiale în pereţi, σ, sub valoarea la care materialul ar fi putut fi solicitat. Aceasta a reieşit clar din valoarea mare a presiunilor de spargere la care a fost necesar să fie supuse epruvetele pentru a le sparge, după ce au rezistat timpul prescris de încercare.

Rezultatele obţinute prin încercările de rezistenţă la presiune hidraulică de durată asupra ţevilor de dimensiuni pînă la 32 mm pot fi generalizate pentru toate dimensiunile de ţevi fabricate conform NI al fabricii de mase plastice „Bucureşti", întrucît grosimea pereţilor se calculează cu aceeaşi formulă şi acelaşi σ, variindu-se numai diametrul.

Pentru rezolvarea completă a problemei folosirii ţevilor din CPV rigidă în instalaţii tehnico-sanitare, mai trebuia studiată şi rezistenţa la presiune de durată a ansamblului ţeavă — fiting — adeziv.

În producţia mondială de fitinguri pentru ţevi din CPV rigidă s-a adoptat soluţia fitingurilor din acelaşi material ; fabrica de mase plastice „Bucureşti" a trecut la producţia de fitinguri după o reţeptură asemănătoare celei pentru fabricarea ţevilor.

Mai dificilă a fost problema verificării ansamblului ţeavă — fiting — adeziv, pentru care nu există în literatura de specialitate consultată nici o recomandare privitoare la metoda de încercare la presiune hidraulică de durată. Din iniţiativa colectivului au fost folosite ca metodă de experimentare recomandările pentru ţevile din CPV rigidă I.S.O. Aceasta înseamnă că ansamblul ţeavă — fiting — adeziv trebuie să prezinte aceeaşi rezistenţă la presiune hidraulică internă ca şi ţevile din CPV rigidă.

Încercările au fost făcute pe mufe cu diametrul 25, fabricate de fabrica de mase plastice „Bucureşti" ; lipirile au fost făcute cu adezivul PCD-13, importat, care după datele din literatură este format din 13% clorură de polivinil clorurată şi 87% dicloretan, ca solvent.

Încercările de lipire cu adeziv s-au axat pe situaţii curente în practica montajului de ţevi în instalaţii, şi anume :

— îmbinări de ţevi prin mufare directă ;

— îmbinări de ţevi prin intermediul fitingurilor.

Calibrarea ţevilor în cazul mufărilor directe s-a realizat cu un calibror metalic ; în cazul îmbinării cu fitinguri calibrarea s-a efectuat cu ajutorul fitingului respectiv, prin încălzirea capătului de ţeavă, introducerea lui în mufa fitingului şi răcirea cu apă a ansamblului.

Concomitent cu verificarea etanşeităţii şi rezistenţei la presiune hidraulică de durată, experimentările de adeziv au avut drept scop stabilirea în detaliu a tehnologiei optime de lipire cu adeziv. În acest sens au fost efectuate cinci variante tehnologice de lipituri. În urma efectuării îmbinărilor mufate, s-a constatat că nu este recomandabilă folosirea ca degresant a toluenului şi acetonei, ci numai a dicloretanului, care este în acelaşi timp şi solventul adezivului folosit — PCD-13. De asemenea este necesară efectuarea îmbinării imediat după ungerea cu adeziv ; uscarea adezivului în aer duce la scăderea rezistenţei la alunecare.

S-a stabilit că rezistenţa la alunecare creşte cu durata de uscare a lipiturii. În tabela 1 se pot observa valorile medii ale rezistenţei la alunecare în funcţie de durata de uscare a îmbinării. Epruvetele au fost supuse la tracţiune cu viteza 5 m/min, iar valorile înscrise în tabela 1 corespund momentului ruperii ţevilor, şi nu celui al alunecării lipiturii.

Tabela 1

Durata de uscare, h	Rezistenţa la alunecare a lipiturii, kgf/cm^2
1/4	9
1	12
20	30
24	34
75	41
200	46

În urma experienţelor efectuate s-a putut stabili că timpul de uscare a lipiturii, suficient pentru asigurarea rezistenţei îmbinărilor la solicitările mecanice din instalaţiile tehnico-sanitare, este de 20 — 24 ore (30 — 34 kgf/cm^2 rezistenţa la alunecare). Efectuîndu-se îmbinări şi fitinguri din CPV, acestea s-au dovedit mai puţin rezistente la alunecare în comparaţie cu îmbinările mufate direct. În medie, rezistenţa la alunecare a acestora este de ~ 66% din rezistenţa ţevilor mufate direct. Aceasta se datoreşte în bună măsură unor defecte care existau la începutul fabricaţiei de fitinguri.

În urma stabilirii timpului optim de uscare a lipiturii la îmbinările ţeavă-fiting, au fost efectuate încercări de rezistenţă la presiune hidraulică de durată. Aceasta s-a făcut în scopul verificării la presiune de durată a ansamblului ţeavă-fiting cît şi al stabilirii teh-

nologiei de lipire. Încercările la presiune hidraulică de durată au fost făcute după recomandările I.S.O., care prevăd verificările indicate în tabela 2.

Tabela 2

Timpul, min	Presiunea de încercare la presiunea de regim a țevii,	
	6 kgf/cm²	10 kgf/cm²
10	42	70
100	39	63
2 000	31	47

Valorile menționate se înscriu pe curba I.S.O. (fig. 1).

S-a constatat că lipiturile executate fără decapant, cu adezivul aplicat numai la capătul țevii, nu rezistă la presiunile de durată prescrise și deci nu sînt recomandabile. În schimb, lipiturile executate cu adeziv aplicat numai pe țeavă, după ce în prealabil se curăță cu dicloretan atît capătul de țeavă cît și mufa, au dat cele mai bune rezultate. Ele s-au înscris pe curba I.S.O. în cele trei puncte — 10′, 100′ și 2000′ și au rezistat apoi la presiuni de ordinul 140 at, cînd s-a spart țeava sau fitingul fără a se desface lipitura (fig. 6 și 7).

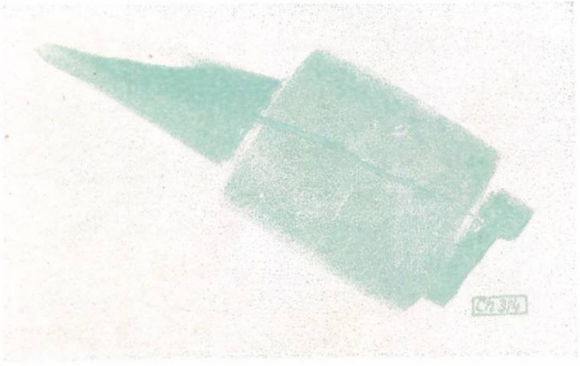


Fig. 6

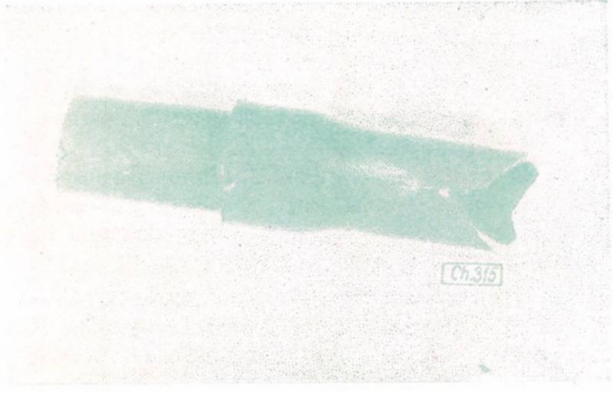


Fig. 7

Au rezistat de asemenea bine la încercările de presiune lipiturile efectuate fără decapant, numai cu adeziv aplicat atît pe capătul de țeavă cît și în mufa fitingului. Acest sistem de lipire poate fi folosit numai în cazul lipsei de decapant, întrucît necesită cantități duble de adeziv ; excesul de adeziv rămîne sub formă de prag inelar, care reduce din secțiunea liberă a țevii.

O concluzie generală a tuturor experiențelor efectuate este faptul că țevile din clorură de polivinil rigidă fabricate în țara noastră, după norma experimentală internă nr. 1498/1960 a M.I.P.C., verifică condițiile de calitate ale recomandărilor I.S.O. TC 5/SC 6 Doc. 125 F 1956 și ale normei DIN 8061/1959, îndeplinind la actualul nivel tehnic internațional toate condițiile de rezistență la presiune hidraulică în timp, impuse țevilor din CPV rigidă folosite în instalațiile tehnico-sanitare ; ele pot fi deci folosite la instalații de alimentare cu apă rece interioare și exterioare și la canalizarea apelor uzate din clădiri, corespunzător regimului de presiune respectiv. Îmbinările țevilor cu fitinguri prin lipire cu adeziv PCD-13, realizate după tehnologia optimă stabilită, rezistă la aceeași presiune de durată în timp impusă țevilor prin recomandările I.S.O., care asigură viabilitatea acestora timp de 50 ani.

Datele experimentale obținute au stat la baza elaborării de către INCERC a normativului experimental de utilizare a țevilor din CPV rigidă în instalațiile tehnico-sanitare, creîndu-se astfel posibilitatea introducerii pe scară largă a țevilor din CPV rigidă, înlocuitoare corespunzătoare ale țevilor feroase și neferoase.

Din punct de vedere igienic, țevile din CPV corespund utilizării lor în instalațiile de apă potabilă.

Clorura de polivinil ca atare nu este o substanță toxică. În procesul tehnologic al fabricării țevilor rigide intră însă o serie de stabilizatori sub formă de săruri de plumb, bariu sau cadmiu. Prezența acestor substanțe toxice, în special a sărurilor de plumb, a determinat în lumea tehnicienilor o controversă în ceea ce privește toxicitatea pe care aceste substanțe ar putea s-o împrumute, prin dizolvare, apei vehiculate și mai ales apei stagnate din țevi. În cursul anului trecut, Institutul de materiale pentru uzine de apă din Olanda (KIWA) a prezentat la lucrările I.S.O. de la Paris un referat intitulat „Admiterea substanțelor toxice la fabricarea tuburilor din materiale plastice", în care erau cuprinse rezultatele cercetărilor efectuate de către acest institut în problema enunțată. Analizele asupra probelor de apă ridicate din diferitele rețele de apă potabilă, executate cu țevi din CPV rigidă, stabilizate cu stearat de plumb, cu o vechime de funcționare de 4 luni pînă la 3 ani, au

indicat un conţinut de plumb variabil în limitele 0,015—0,1 mg/l, ceea ce se înscrie în cifra de 0,1 mg/l plumb, prescrisă de Organizaţia Mondială a Sănătăţii.

În ţara noastră receptura ţevilor din CPV rigidă prevede ca stabilizator tot stearatul de plumb. Încercările efectuate în laboratorul fabricii de materiale plastice „Bucureşti" — producătoarea acestor ţevi — au arătat că se obţin aceleaşi rezultate ca şi în străinătate după cîteva spălări prealabile ale ţevii, repetate la intervale de 24 ore.

BIBLIOGRAFIE

1. Kogan D., Kmet K., Jiliscino kommunalnoe hozeaistvo nr. 8, 1958.
2. Staşenko A. L., Vodosnabjenie i sanitarnia tehnika nr. 7, 1958, p. 31—35.
3. Muraviev I. N., Mahover E. S. şi Alexandrovici A. I., Gorodskoe hozeaistvo Moskî 32, nr. 7, 1958, p. 5—8.
4. Seveliov F. A., Kogan D. F. şi Lobacev P. V., Vodosnabjenie i sanitarnia tehnika nr. 1, 1959, p. 11—16.
5. Sapajmkov M. M., Vodosnabjenie i sanitarnia tehnika nr. 6, 1958, p. 29—31.
6. Wissingher W., Bauwelt, *48*, nr. 32, 1957, p. 816—817.
7. Caulsen P., Sanitäre Technik nr. 11, 1958, p. 429—432.
8. * * *, Cahiers du centre scientifique et technique du bâtiment, *345*, nr. 43, 1960.
9. * * *, R.A.S. nr. 7, 1960, p. 282.
10. Buchmann Z., V.D.I. *84*, nr. 25, 1950, p. 425.
11. Niklas H., Hiffländer H., Kunststoffe nr. 3, 1959, p. 109.
12. Bartenev G. M., Uspehi himii *24*, nr. 7, 1955, p. 815—841.

PROCEDEU DE FABRICARE A UNOR COMPUŞI VINILICI UŞOR POLIMERIZABILI
Brevet R.S.C. nr. 93889/1960, cl. 12 o, 19 01

Dehidrogenarea în stare gazoasă a etilbenzenului, dietilbenzenului sau etilpiridinelor la compuşi vinilici corespunzători se efectuează prin trecerea acestora peste catalizatori corespunzători, la temperatură ridicată şi în prezenţă de vapori de apă.

Deoarece compuşii vinilici au tendinţa de a polimeriza, sînt necesare măsuri pentru împiedicarea polimerizării chiar în reactor. Cu toate acestea, deseori randamentul nu trece de 40%, în special în cazul divinilbenzenului. Randamentul poate fi mărit la 60%, dacă amestecul de reacţie este îmbogăţit cu vapori de apă imediat ce trece de zona de contact şi este răcit repede la ieşire din reactor.

PROCEDEU DE OBŢINERE A ETILENCLORHIDRINEI ANHIDRE
Brevet U.R.S.S. nr. 130502/1960, cl. 12 o, 502

Obţinerea etilenclorhidrinei anhidre prin hidroclorurarea oxidului de etilenă în mediu de etilenclorhidrină este cunoscută.

Procedeul propus asigură creşterea randamentului şi micşorează coroziunea aparaturii, prin efectuarea reacţiei în prezenţă de fosfat disodic. Rolul acestuia este de a lega ionii de fier care pot apare în mediu. Randamentul procedeului ajunge la 97%, faţă de 60% în procedeele cunoscute.

ALEGEREA STABILIZATORILOR PENTRU CPV

Ing. S. Horun

În laboratoarele secţiei pentru prelucrarea şi încercarea materialelor plastice din cadrul ICECHIM a fost efectuat un studiu privind caracterizarea şi eficacitatea unor stabilizatori pentru CPV în compoundare cu materialul romînesc Rovinil. Experimentarea s-a făcut comparativ pe un număr de 37 stabilizatori străini şi indigeni.

Scopul lucrării a fost ca, pe baza rezultatelor experienţelor de laborator — completate cu datele indicate de literatură —, să se evalueze eficienţa acestor stabilizatori, astfel încît pe de o parte să se poată alege stabilizatorii cei mai indicaţi, iar pe de altă parte să se facă propuneri necesare îmbunătăţirii calităţii stabilizatorilor fabricaţi în prezent în ţară. Totodată s-a urmărit stabilirea unei metode de apreciere a eficacităţii şi comportării stabilizatorilor pentru CPV.

Se ştie că materialele care au la baza lor clorura de polivinil suferă, cu ocazia prelucrării compoundurilor respective şi a utilizării produselor finite, o degradare. Degradarea se manifestă prin modificarea următoarelor caracteristici :

a) Schimbarea culorii, care trece prin galben-pal şi maro pînă la negru.

b) Alterarea progresivă a proprietăţilor mecanice : diminuarea rezistenţei la ruptură, a alungirii la ruptură, a rezistenţei la şocuri şi la flexiuni alternative.

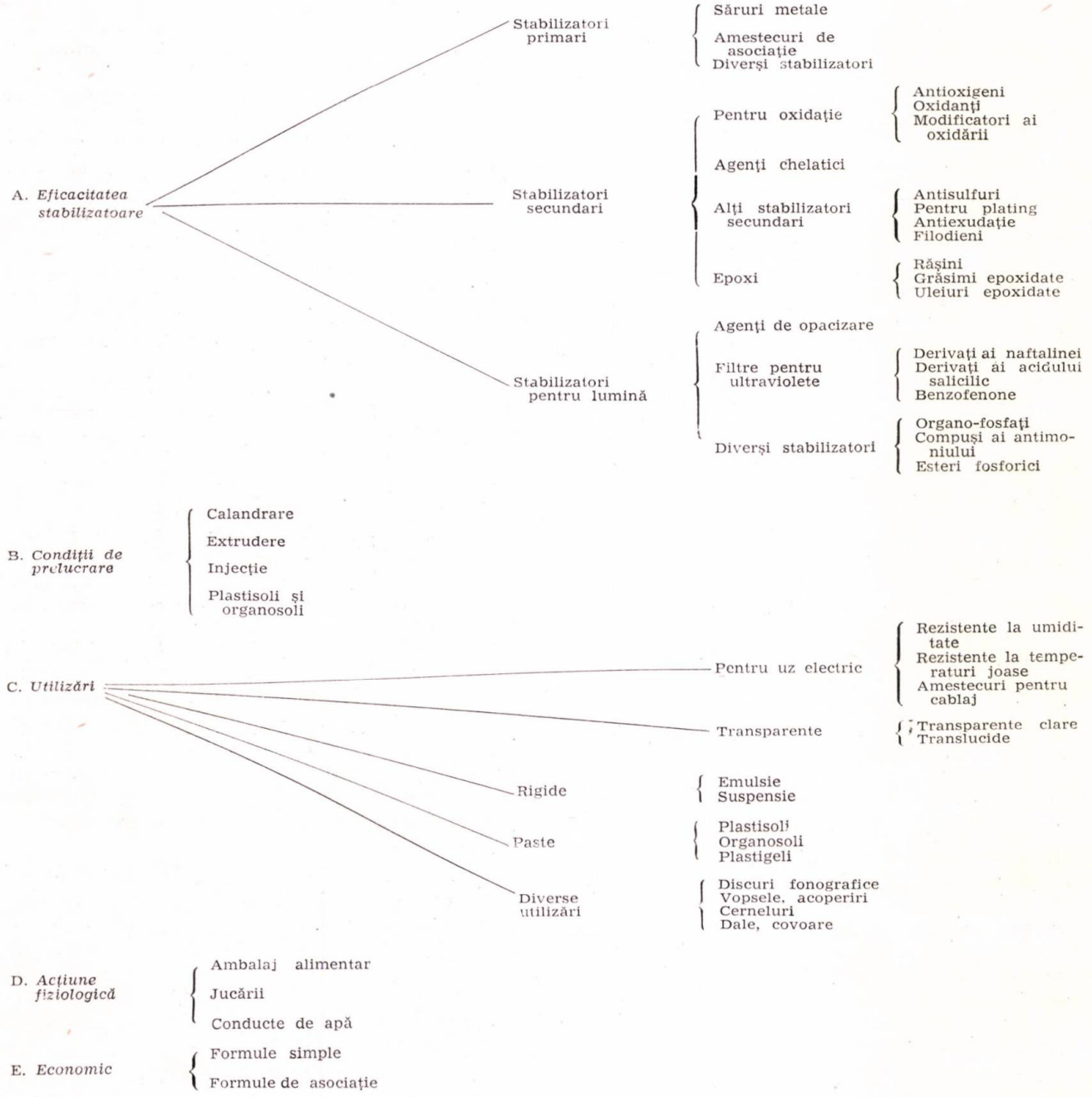
c) Modificarea caracteristicilor electrice (un amestec iniţial dielectric poate deveni bun conducător).

d) Modificarea stării de suprafaţă (fisurări, rupturi etc).

Studiul degradării şi stabilizării amestecurilor de CPV este foarte complex, depinzînd de mai mulţi factori, printre care natura răşinii, componenţii amestecurilor, metode de prelucrare (extrudere, calandrare, injecţie etc.), utilizarea produsului finit etc. De aceea alegerea formulelor de stabilizare a clorurii de polivinil trebuie să ţină seamă de toţi aceşti factori.

În practica industrială, stabilizatorii pentru CPV sînt rar folosiţi singuri : în cele mai multe cazuri se folosesc în asociaţie sinergetică, pentru a se utiliza proprietăţile complimentare. În studiul efectuat s-a propus următoarea schemă privind criteriile de alegere a stabili-

CRITERIILE DE ALEGERE A STABILIZATORILOR PENTRU CPV



zatorilor pentru CPV (planşa 1). Pentru fiecare dintre criteriile de alegere a stabilizatorilor indicate pe planşă s-au făcut recomandări nominale de stabilizatori indicaţi. Aceste recomandări sînt prezentate detaliat în lucrarea de cercetare aflată la ICECHIM.

Experienţe de laborator

Studiul experimental privind eficacitatea stabilizatorilor încercaţi s-a făcut comparativ, prin compoundarea lor cu Rovinil emulsie şi Rovinil suspensie. Dintre stabilizatorii străini s-au ales din fiecare grupă cei mai reprezentativi.

Gruparea stabilizatorilor s-a făcut în felul următor :

a) compuşi de Pb străini ;
b) compuşi de Pb indigeni ;
c) compuşi organo-stanici ;
d) compuşi Ba-Cd ;
e) asociaţii sinergetice Ba-Cd cu stabilizatori secundari ;
f) stabilizatori netoxici.

S-au executat compoundări plastifiate şi neplastifiate cu Rovinil emulsie şi suspensie K_W 66—70, care au fost compoundate în felul următor :

Plastifiate		Neplastifiate	
Rovinil	60 p	Rovinil	100 p
D.O.F.	40 p	Stabiliz.	2,5 p
Stabiliz.	0,9(1,5%)		

prelucrate la valţ şi presă hidraulică la 155—160°C.

A. **Metode folosite pentru aprecierea eficacităţii stabilizatorilor**

Aprecierea eficacităţii stabilizatorilor pentru CPV se efectuează prin :

1. Controlul stabilităţii la căldură.

2. Controlul stabilităţii la lumină şi intemperii, la care se adaugă determinările privind toxicitatea stabilizatorilor, cînd acest lucru interesează. Compoundurile respective se supun la probe tehnologice.

1. *Controlul stabilităţii la căldură*

Cu prilejul prelucrării pe maşini, compoundurile de CPV sînt solicitate la temperaturi între 140 şi 200°C, iar uneori chiar peste 200°C. Durata solicitărilor este în funcţie de utilajele respective de prelucrare ; în general atinge 20 min.

În acest timp, datorită degajării acidului clorhidric, cu efectele specifice ale acesteia (formarea de legături duble conjugate, punţi intermoleculare, grupe carbonile etc.), CPV prelucrat are tendinţa de a trece prin următoarele nuanţe : galben-deschis, brun-roşiatic, maro şi, în fine, negru. Datorită acestor schimbări de culoare, începînd cu culoarea galbenă, produsele din CPV îşi pierd valoarea comercială ; în ceea ce priveşte proprietăţile mecanice, acestea nu se modifică calitativ mult.

Ca urmare, controlul stabilităţii la căldură se referă în principal la aceste efecte ale degradării termice : timpul pînă la degajarea primelor fracţiuni de acid clorhidric, schimbarea culorii în timp cu ocazia prelucrării pe maşini, transparenţa materialului, gradul de galben şi, în mai mică măsură, caracteristicile mecanice şi electrice.

În laborator s-au executat următoarele determinări :

a) *Determinarea stabilităţii termice după metoda roşu de Congo,* conform STAS 6032-59 şi I.S.O. — proiect recomandat nr. 216/1960. Compoundurile plastifiate au fost încercate la temperatura de 180°C, iar cele neplastifiate la 200°C.

Metoda are ca obiect aprecierea rezistenţei la degradarea datorită temperaturilor la care sînt puse în lucru compoundurile, la prelucrarea lor prin : extrudere, calandrare, injecţie etc.

Rezultatul este determinarea duratei rezistenţei la acţiunea căldurii a compusului pe bază de CPV din momentul cînd produsul studiat este supus la temperatura de determinare şi pînă cînd sînt puse în libertate primele fracţiuni de acid clorhidric degajate. Utilitatea practică a metodei este de a evalua durata de rezistenţă, la o temperatură dată, pe care o poate suporta compusul de CPV în timpul prelucrării în maşină. Ea nu permite evaluarea duratei reacţiei de descompunere de la amorsaj şi nici nu indică viteza de descompunere a acidului clorhidric.

Principiul determinării constă în faptul că vaporii de acid clorhidric degajaţi cu prilejul degradării fragmentelor de material ţinut la temperatura stabilită fac să vireze culoarea hîrtiei indicatoare de la roşu la albastru deschis. Se notează timpul de la începutul determinării şi pînă la începutul virării.

b) *Determinarea stabilităţii termice după metoda schimbării de culoare,* conform I.S.O., proiect recomandat nr. 217—1960 ; această metodă are de asemenea scopul aprecierii rezistenţei la degradarea datorită temperaturilor de prelucrare.

Rezultatele determinărilor se evidenţiază prin schimbarea nuanţei materialului supus unei temperaturi date, la diferite durate. Ele permit urmărirea simptomului de degradare termică — schimbarea culorii de la galben deschis pînă la negru. De asemenea ele fac posibilă comparaţia între diferiţi polimeri compoundaţi cu diverşi stabilizatori.

Metoda se bazează pe faptul că descompunerea polimerului la acţiunea căldurii provoacă o schimbare de culoare. Schimbarea culorii este gradată în timp, în funcţie de viteza de descompunere şi de cantitatea de acid clorhidric degajat.

Temperatura aleasă pentru încercare trebuie să fie apropiată de condiţiile specifice de lucru. În cazul dat compoundurile neplastifiate au fost determinate la 190°C, iar cele plastifiate la 170°C. Din acelaşi material se încearcă atîtea epruvete la cîte intervale de timp (de obicei din 10 în 10 min) dorim să urmărim schimbarea culorii.

Evaluarea schimbării nuanţelor s-a făcut prin încadrarea lor în scară colorimetrică de iod. S-a definit colorarea epruvetei prin încadrarea ei între două limite , care arată numărul de ml soluţie de iod $n/10$ diluată/l apă distilată. Diluţiile s-au făcut din 10 în 10 ml soluţie de iod $n/10$, în scară 0...100 ml/l.

c) *Determinarea transparenţei.* S-a executat prin determinarea transmisiei luminii cu ajutorul spectrofotometrului, pe epruvete pătrate, cu latura de 30 mm şi grosimea ~ 1 mm. Citirea s-a făcut în gama spectrului de unde vizibile, şi anume pentru $\lambda = 420$ mμ şi $\lambda = 680$ mμ, recomandate în I.S.O., nr. 248—1960, calculul raportîndu-se la unitatea de măsură a grosimii.

Tabela 1

DETERMINĂRI – AMESTECURI CU ROVINIL, NEPLASTIFIATE

Denumirea stabilizatorului	Stabilitatea termică roşu de Congo 200°C în min		Transparenţa în %				Graduı de galben	
			Emulsie		Suspensie			
	E	S	λ=420 m μ	λ=680 m μ	λ=420 m μ	λ=680 m μ	Emulsie	Suspensie
Rovinil (fără stabilizator)	13′35″	3′40″	2	76	4	16	70—80	negru
a) Grupa stabilizatorilor de Pb străini								
1. Stearat bibazic de Pb	24	25	3	56	9	52	30—40	10—20
2. Sulfat tribazic de Pb	21	22	2	6	0	6	60—70	40—50
3. Salicilat de Pb	19	12	1	4	0	5	roz	bej
4. Ftalat bibazic de Pb	26	24	1	5	0	3	oranj	bej
5. Fosfit bibazic de Pb	24	23	1	3	1	2	oranj	bej
6. Ortosilicat de Pb	18	13	2	70	2	77	40—50	50—60
b) Grupa stabilizatorilor de Pb indigeni								
1. Stearat de Pb	22	25	6	40	15	57	10—20	10—20
2. Stabilizator de Pb (săpun)	20	23	3	24	24	52	10—20	10—20
3. Sulfat tribazic de Pb	23	22	1	3	2	5	10—20	0—10
4. Stabiloplast	22	27	4	47	17	52	40—50	0—10
c) Grupa stabilizatorilor organo-stanici								
1. Mark X	36	34	16	57	77	90	0—10	0—10
2. Stanclere 10	16	13	2	63	12	90	60—70	50—60
3. Stanclere 40	18	28	5	56	73	91	10—20	0—10
4. Stanclere D.B.T.L.	21	21	2	18	18	81	galben	20—30
d) Grupa compuşilor Ba-Cd								
1. Mark 99	22	25	6	60	60	85	20—30	0—10
2. Mark WS	18	24	3	41	40	73	20—30	0—10
3. Mark K.C.B.	15	11	4	47	38	69	10—20	0—10
4. Ferroclere 203	17	10	5	47	48	88	10—20	0—10
5. Advastab BC-100	13	12	2	36	45	79	20—30	0—10
e) Asociaţii sinergetice								
1. Garbefix BM2/Garbefix OS4	22	31	3	47	28	80	10—20	20—30
2. Garbefix BM2/Garbefix OS18	20	25	2	45	21	80	40—50	30—40
3. Garbefix CM3/Garbefix OS7	21	32	4	40	44	76	10—20	0—10
4. Garbefix BM2/Ferroclere 541A	22	25	2	37	6	71	70—80	70—80
5. Mark WS/Mark C.	21	22	5	49	60	85	10—20	0—10
6. Mark M/Mark P.L.	13	12	2	47	62	85	20—30	0—10
7. Mark L.L./Mark C.	15	15	4	43	55	87	10—20	0—10
8. Advastab BC100/Advastab CH100	14	13	2	32	58	83	10—20	0—10
f) Grupa stabilizatorilor netoxici								
1. Ferroclere 760	19	10	3	54	33	80	30—40	10—20
2. Ferroclere 707	20	6	5	57	33	78	40—50	0—10
3. Stabilizator M.O.H.	41	10	0,6	0	0	0	maro	maro
4. Stabilizator I	24	5	4	72	1	14	10—20	negru
5. Advastab Z 6 W.W.	15	0	3	32	0	14	10—20	negru
6. Stearat de Ca.	9	13	7	21	8	53	40—50	50—60

Tabela 2

DETERMINĂRI – AMESTECURI CU ROVINIL, PLASTIFIATE

Denumirea stabilizatorului	Stabilitatea termică roşu de Congo 180°C în min		Transparenţa în %				Gradul de galben	
			Emulsie		Suspensie			
	E	S	λ=420 mμ	λ=680 mμ	λ=420 mμ	λ=680 mμ	E	S
Rovinil (fără stabilizator)	35′32″	5′15″	25	66	54	86	10–20	10–20
a) Grupa stabilizatorilor de Pb străini								
1. Stearat bibazic de Pb	67	34	26	56	22	54	0–10	0–10
2. Sulfat tribazic de Pb	73	103	2	9	5	8	10–20	0–10
3. Salicilat de Pb	70	43	6	19	7	22	0–10	0–10
4. Ftalat bibazic de Pb	62	65	3	7	2	5	10–20	albă
5. Fosfit bibazic de Pb	66	67	1	4	4	7	10–20	0–10
6. Ortosilicat de Pb	60	60	19	57	73	86	10–20	0–10
b) Grupa stabilizatorilor de Pb indigeni								
1. Stearat de Pb	34	22	36	68	69	86	0–10	0–10
2. Stabilizator de Pb (săpun)	36	31	21	51	36	60	0–10	0–10
3. Sulfat tribazic de Pb	40	37	0	0	2	4	0–10	0–10
4. Stabiloplast	49	36	22	63	42	70	0–10	0–10
c) Grupa stabilizatorilor organo-stanici								
1. Mark X	175	130	35	67	72	83	0–10	0–10
2. Stanclere 10	46	17	24	63	75	87	0–10	0–10
3. Stanclere 40	70	72	29	68	59	82	0–10	0–10
4. Stanclere D.B.T.L.	73	47	23	61	53	79	0–10	0–10
d) Grupa compuşilor Ba-Cd								
1. Mark 99	51	81	41	71	71	85	0–10	0–10
2. Mark WS	44	88	28	56	71	84	0–10	0–10
3. Mark K.C.B.	51	24	24	59	79	88	0–10	0–10
4. Ferroclere 203	49	19	18	56	80	85	0–10	0–10
5. Advastab BC-100	47	36	16	51	75	85	0–10	0–10
e) Asociaţii sinergetice								
1. Garbefix BM2/Garbefix OS4	58	87	33	69	70	81	0–10	0–10
2. Garbefix BM2/Garbefix OS18	60	59	29	64	74	87	0–10	0–10
3. Garbefix CM3/Garbefix OS7	64	84	33	69	70	82	0–10	0–10
4. Garbefix BM2/Ferroclere 541A	48	15	18	50	57	78	0–10	0–10
5. Mark WS/Mark C.	53	78	27	65	78	88	0–10	0–10
6. Mark M/Mark P.L.	43	61	22	54	81	88	0–10	0–10
7. Mark L.L./Mark C.	65	43	26	60	80	88	0–10	0–10
8. Advastab BC100/Advastab CH100	61	45	2	59	74	83	0–10	0–10
f) Grupa stabilizatorilor netoxici								
1. Ferroclere 760	62	18	23	69	62	82	10–20	0–10
2. Ferroclere 707	63	17	19	63	0	0	10–20	negru
3. Stabilizator M.O.H.	37	17	0	0	0	1	maro	maro
4. Stabilizator I	99	15	23	73	39	76	0–10	0–10
5. Advastab Z 6 W.W.	42	10	27	57	80	87	0–10	0–10
6. Stearat de Ca.	33	19	20	60	50	79	0–10	10–20

d) *Gradul de galben* obţinut după prelucrare s-a stabilit prin încadrarea nuanţei în scară colorimetrică de iod.

e) *Determinările caracteristicilor mecanice.* S-au executat :

— rigiditatea la flexiune, kgf/cm^2, conf. ASTM 747-58 ;

— rezistenţa la tracţiune, kgf/cm^2 — determinări pe epruvete tip I.S.O., grosimea ~ 1 mm, viteza de tracţionare 100 mm/min ;

— alungirea la rupere, % ; idem ca la tracţiune.

f) *Determinările caracteristicilor dielectrice :*

— rezistivităţile electrice de volum şi suprafaţă ;

— tangenta unghiului de pierderi dielectrice δ şi constanta dielectrică ε;

— rigiditatea dielectrică, kV/mm.

2. *Controlul stabilităţii la lumină şi intemperii*

În timp ce controlul stabilităţii termice se referă la determinarea stabilităţii la căldură a amestecurilor de CPV şi priveşte prelucrarea imediată, controlul stabilităţii la lumină şi intemperii se referă la comportarea ulterioară a materialului şi prezintă o importanţă mare, întrucît defineşte durata vieţii produsului finit.

Degradarea la lumină şi intemperii se observă în timp, asupra materialului acţionînd radiaţiile solare (în special razele ultraviolete) şi diverşi alţi agenţi exteriori ; ea se manifestă prin :

— uşoară coloraţie ;

— diminuarea netă a rezistenţei la tracţiune ;

— pierderea supleţei ;

— mărirea fragilităţii.

De aceea un control just al stabilităţii la lumină şi intemperii trebuie efectuat în condiţii de îmbătrînire naturală, care cere însă o durată îndelungată (de ordinul anilor). În afară de durată, încercările trebuie executate în condiţii asemănătoare comportării în serviciu a produselor finite faţă de acţiunea agenţilor exteriori — radiaţii, umiditate, vînturi, atmosferă marină, industrială, căldură şi îngheţ etc.

Paralel cu controlul stabilităţii la îmbătrînire naturală, s-au făcut cercetări în vederea găsirii de metode de îmbătrînire accelerată. Literatura de specialitate arată că în general încercările efectuate la îmbătrînire accelerată au un alt ordin de valoare faţă de cele de îmbătrînire naturală, iar tipul de degradare poate diferi.

Totuşi, în ultimul timp, pe plan mondial au fost create aparate pentru îmbătrînire accelerată de tipul : Fadeometer, Weatheometer, Fugitometer, camere de climatizare C.E.M.P. etc., care au apropiat mult rezultatele determinărilor de cele de îmbătrînire naturală, datorită posibilităţii de a produce radiaţii, căldură, umiditate, frig sub 0°, alternativ şi la intervale mici.

Determinări la îmbătrînire naturală. Examinarea eficacităţii stabilizatorilor încercaţi faţă de acţiunea luminii şi intemperiilor este în curs la Icechim ; rezultatele definitive vor fi cunoscute după trecerea perioadelor respective de expunere.

Urmărirea se face prin expunere la îmbătrînire naturală la staţiunile Postăvaru (munte) şi Agigea (mare). Determinările se vor face comparativ faţă de caracteristicile iniţiale la intervale de 6, 12 şi 24 luni.

Se urmăresc următoarele caracteristici :

a) *Proprietăţile optice :*
— transparenţa ;
— gradul de galben.

b) *Caracteristicile mecanice :*
— rigiditatea la flexiune ;
— rezistenţa la tracţiune ;
— alungirea la rupere.

c) *Caracteristicile dielectrice :*
— rezistivităţile electrice de volum şi suprafaţă ;
— rigiditatea dielectrică ;
— tg δ şi constanta dielectrică.

S-au expus plăci cu dimensiuni 20×15 cm, pe panouri înclinate la 45°, cu faţa către sud.

B. Interpretarea rezultatelor experienţelor de laborator

Examinarea rezultatelor s-a făcut pentru fiecare grupă de stabilizatori, urmărindu-se comportarea faţă de Rovinil emulsie şi Rovinil suspensie, separat pentru plastifiate şi pentru neplastifiate. Valorile obţinute s-au comparat cu amestecuri Rovinil fără stabilizatori. Rezultatele determinărilor sînt redate în tabelele şi diagramele alăturate.

Examinînd aceste rezultate se constată :

1. *Stabilitatea termică — metoda roşu de Congo*

La *amestecuri neplastifiate* (tabela 1), faţă de 13′35″ obţinute cu Rovinil E şi 3′40″ cu Rovinil S.

Timpul pînă la degajarea primelor fracţiuni de acid clorhidric este apropiat la grupa stabilizatorilor de Pb indigeni faţă de cel al stabilizatorilor de Pb străini, fiind cuprins între 20 şi 27′. Cel mai bun timp a fost obţinut cu stabiloplast — 27′ — în compoundare cu Rovinil S ; urmează în ordine ftalatul bibazic de Pb şi stearatul de Pb. Dintre grupele de stabilizatori examinaţi, cele mai bune rezultate s-au obţinut cu grupa organo-stanicilor, din care se evidenţiază Mark X (alchilmercaptid de Sn) şi Stanclere 40 (dibutil dilaurat de Sn cu epoxi).

Grupa Ba-Cd este apropiată de cea a compuşilor de Pb ; asociaţiile sinergetice Ba-Cd arată o ridicare a stabilităţii termice pînă la

31′—32′ (în special cu Rovinil S la Garbefix BM 2 și CM 3). În schimb, grupa stabilizatorilor netoxici a dat rezultate mai slabe; în această grupă se remarcă stabilizatorul MOH cu Rovinil E—45′.

La *amestecuri plastifiate* (tabela 2), față de 35′32″ obținut cu Rovinil E și 5′15″ cu Rovinil S.

Se remarcă eficacitatea deosebit de mare a unor stabilizatori din grupa organo-stanicilor — Mark X cu 175′ la Rovinil E și 130′ la Rovinil S. Din grupa stabilizatorilor de Pb străini o durată mare s-a obținut cu sulfat tribazic de plumb, în special cu Rovinil S 103′. Comparativ, stabilizatorii de Pb indigeni au o eficacitate mai mică — cei mai buni fiind stabiloplastul și sulfatul tribazic de plumb.

Asociațiile sinergetice Ba-Cd cu stabilizatori secundari au indicat o îmbunătățire a stabilității termice față de compușii Ba-Cd.

Cît privește grupa stabilizatorilor netoxici, se atrage atenția asupra rezultatelor slabe obținute cu Rovinil S; cele cu Rovinil E sînt satisfăcătoare, remarcîndu-se stabilizatorul I cu 99′.

2. *Stabilitatea termică — metoda schimbării culorii*

Examinînd diagramele, la grupa stabilizatorilor de Pb străini (fig. 1) rezistența cea mai

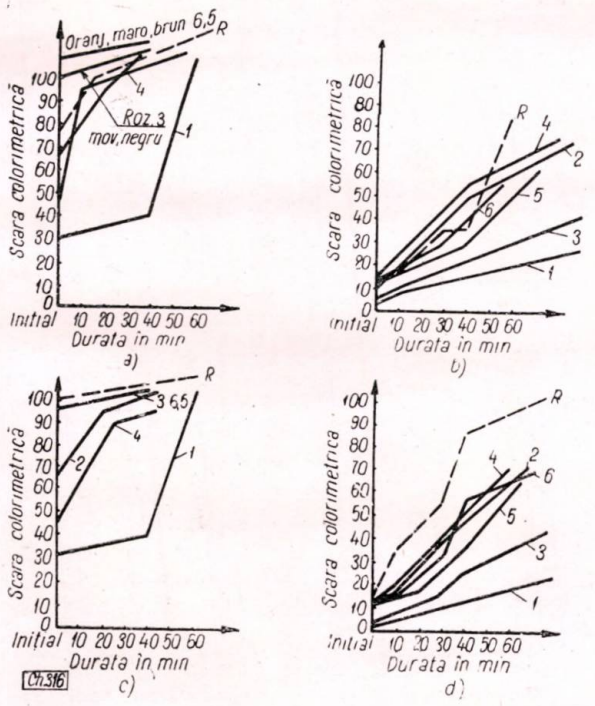


Fig. 1. Stabilitatea termică — schimbarea culorii. Grupa stabilizatorilor de plumb străini: *a* — Rovinil E neplastifiat 190°C; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C; *1* — stearat bibazic de plumb; *2* — sulfat tribazic de plumb; *3* — salicilat de plumb; *4* — ftalat bibazic de plumb; *5* — fosfit bibazic de plumb; *6* — ortosilicat de plumb; *R* — Rovinil fără stabilizator.

mare privind schimbarea culorii o are stearatul bibazic de plumb; în ordine urmează salicilatul de Pb (plastifiate) și ortosilicatul de Pb (neplastifiate). Comparativ cu stabilizatorii de Pb indigeni (fig. 2), stearatul bibazic de plumb

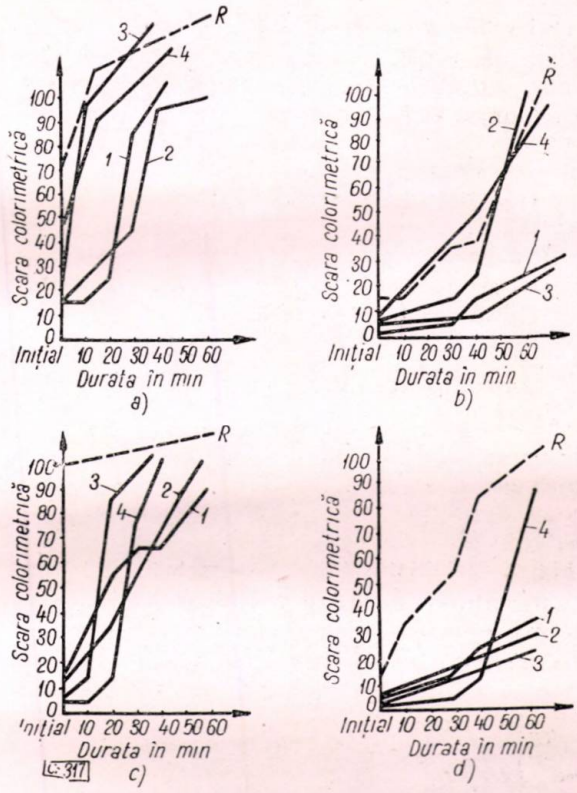


Fig. 2. Stabilitatea termică — schimbarea culorii. Grupa stabilizatorilor de plumb indigeni: *a* — Rovinil E neplastifiat 190°C; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C; *1* — stearat de plumb; *2* — săpun de plumb; *3* — sulfat tribazic de plumb; *4* — stabiloplast; *R* — Rovinil fără stabilizator.

este cu puțin superior stearatului de Pb romînesc; de asemenea, stabiloplastul este asemănător ortosilicatului de Pb străin. Și la această determinare se observă o netă superioritate a grupei stabilizatorilor organo-stanici, dintre care se relevă Mark X și Stanclere 40 (fig. 3).

Grupa stabilizatorilor Ba-Cd (fig. 4) este apropiată de cea a compușilor de Pb; amestecurile cu asociații sinergetice indică rezultatele superioare (fig. 5).

Cît privește grupa stabilizatorilor netoxici în ansamblu (fig. 6), rezistența la schimbarea culorii este mai mică, cele mai bune rezultate obținîndu-se cu stabilizator I și Ferroclere 760. Stabilizatorul MOH are și inițial după prelucrarea la presă o culoare închisă (maro).

3. *Transparența* (fig. 7)

Transparența cea mai ridicată a fost obținută cu amestecurile din grupa stabilizatorilor organo-stanici (de ordinul 80—90%). În ordine

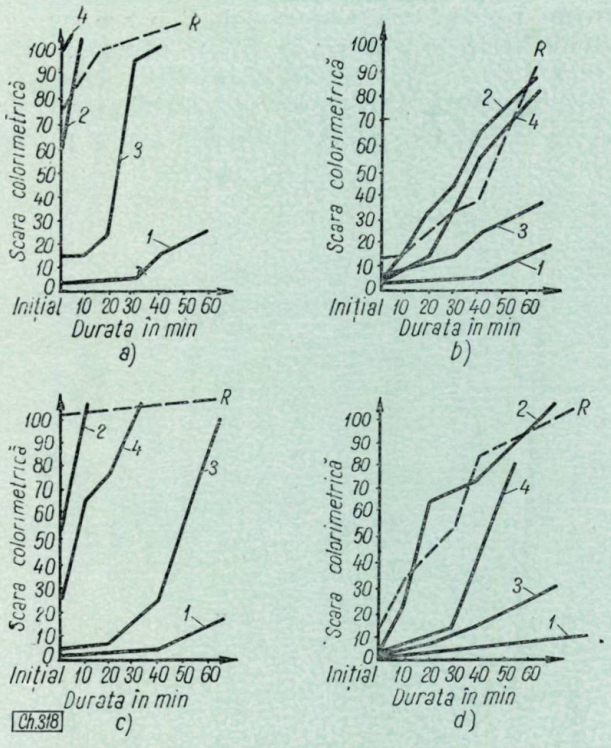


Fig. 3. Stabilitatea termică — metoda schimbării culorii. Grupa stabilizatorilor organo-stanici :
a — Rovinil E neplastifiat 190°C ; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C ; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C ; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C : *1* — Mark X ; *2* — Stanclere 10 ; *3* — Stanclere 40 ; *4* — Stanclere D.B.T.L. ; *R* — Rovinil fără stabilizator.

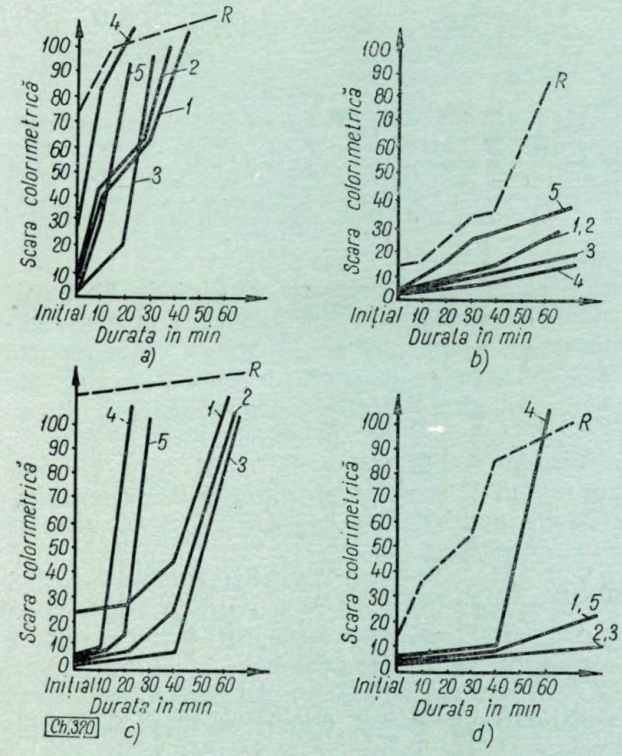


Fig. 5. Stabilitatea termică — metoda schimbării culorii. Asociații sinergetice :
a — Rovinil E neplastifiat 190°C ; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C ; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C ; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C ; *1* — Garbefix BM 2 — Garbefix OS 4 ; *2* — Garbefix CM 3 — Garbefix OS 7 ; *3* — Mark WS — Mark C ; *4* — Mark M — Mark PL ; *5* — Advastab BC-100 — Advastab CH-300 ; *R* — Rovinil fără stabilizator.

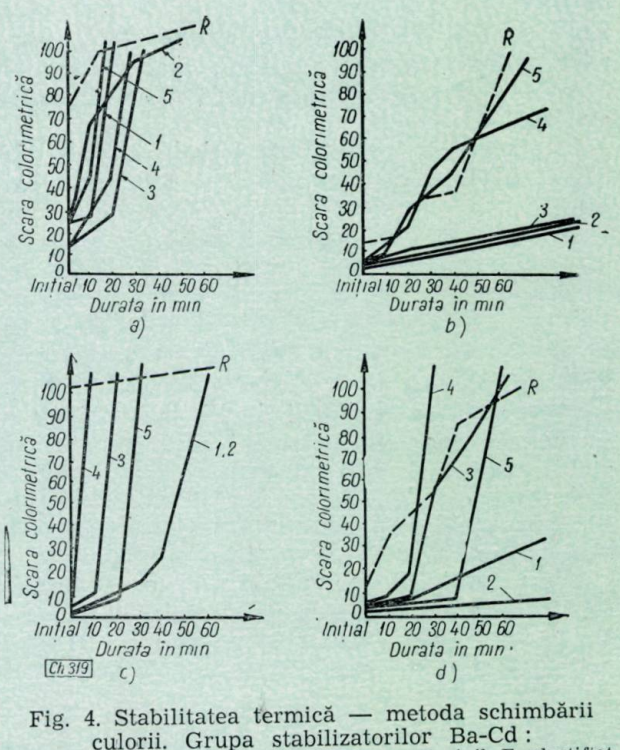


Fig. 4. Stabilitatea termică — metoda schimbării culorii. Grupa stabilizatorilor Ba-Cd :
a — Rovinil E neplastifiat 190°C ; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C ; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C ; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C : *1* — Mark 99 ; *2* — Mark W.S. ; *3* — Mark K.C.B. ; *4* — Ferroclere 203 ; *5* — Advastab BC 100 ; *R* — Rovinil fără stabilizator,

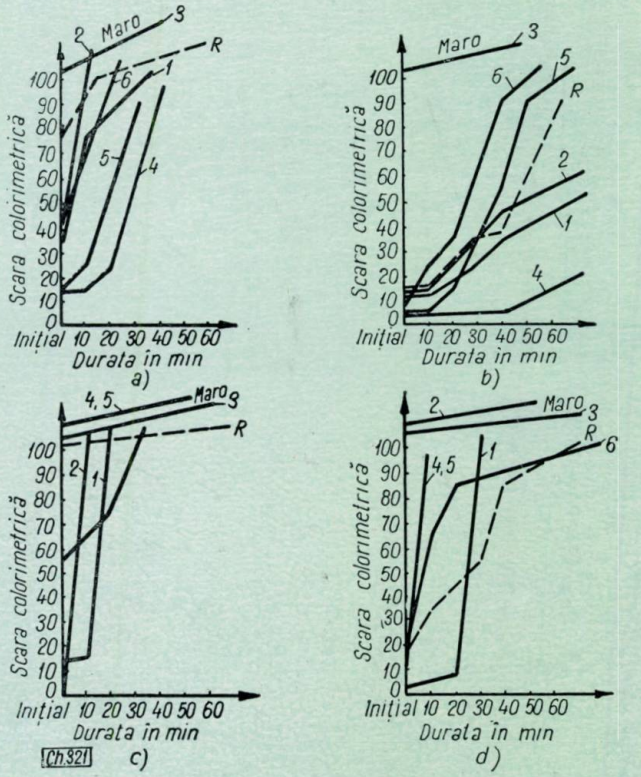


Fig. 6. Stabilitatea termică — metoda schimbării culorii. Grupa stabilizatorilor netoxici :
a — Rovinil E neplastifiat 190°C ; *b* — Rovinil E plastifiat 170°C ; *c* — Rovinil S neplastifiat 190°C ; *d* — Rovinil S plastifiat 170°C : *1* — Ferroclere 760 ; *2* — Ferroclere 707 ; *3* — stabilizator MOH ; *4* — stabilizator I ; *5* — Advastab Z 6 WW ; *6* — stearat de calciu ; *R* — Rovinil fără stabilizator.

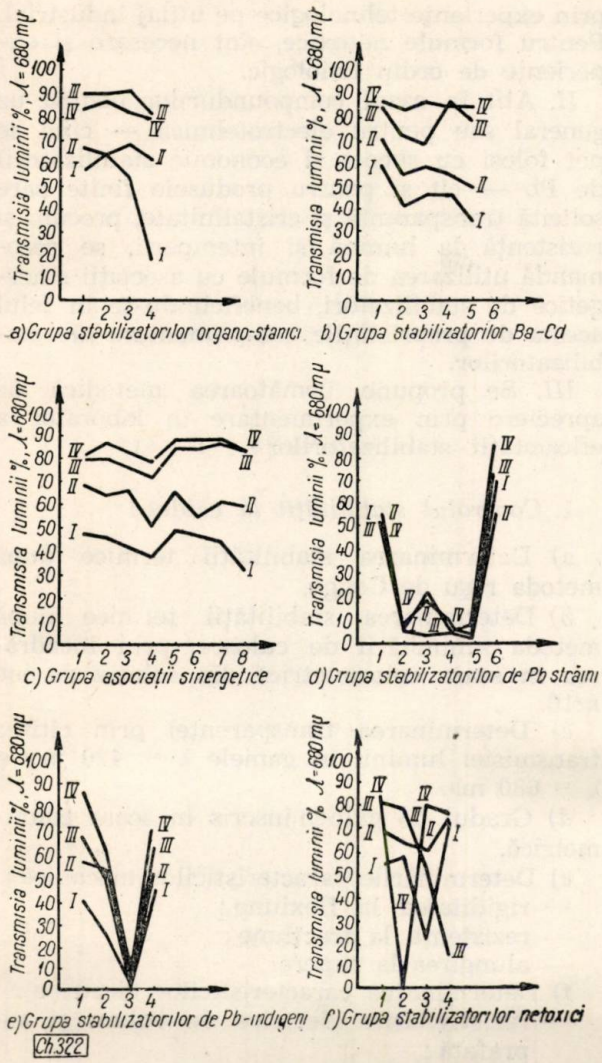


Fig. 7. Transparența :

I – Rovinil E neplastifiate ; *II* – Rovinil E plastifiate ; *III* – Rovinil S neplastifiate ; *IV* – Rovinil S plastifiate. *a* – grupa stabilizatorilor organo-stanici : *1* – Mark X ; *2* – Stanclere 10 ; *3* – Stanclere 40 ; *4* – Stanclere DBTL ; *b* – grupa stabilizatorilor Ba-Cd : *1* – Mark 99 ; *2* – Mark WS ; *3* – Mark KCB ; *4* – Ferroclere 203 ; *5* – Advastab BC-100. *c* – grupa asociații sinergetice : *1* – Garbefix BM-2 – Garbefix OS 4 ; *2* – Garbefix BM 2 – Garbefix OS 18 ; *3* – Garbefix CM 3 – Garbefix OS 7 ; *4* – Garbefix BM 2 – Ferroclere 541 A ; *5* – Mark WS – Mark C ; *6* – Mark M – Mark PL ; *7* – Mark LL – Mark C ; *8* – Advastab BC 100 – Advastab CH 300 ; *d* – grupa stabilizatorilor de plumb străini; *1* – stearat bibazic de plumb ; *2* – sulfat tribazic de plumb ; *3* – salicilat de plumb ; *4* – ftalat bibazic de plumb ; *5* – fosfit bibazic de plumb ; *6* – ortosilicat de plumb. *e* – grupa stabilizatorilor de plumb indigeni : *1* – stearat de plumb ; *2* – săpun de plumb ; *3* – sulfat tribazic de plumb ; *4* – stabiloplast. *f* – grupa stabilizatorilor netoxici : *1* – Ferroclere 760 ; *2* – Ferroclere 707 ; *3* – stearat de calciu ; *4* – stabilizator I.

le urmează grupa asociațiilor sinergetice și grupa stabilizatorilor Ba-Cd. Grupa stabilizatorilor de Pb are în general o transparență redusă (de ordinul 10—20%), cu excepția stearatului de Pb și a ortosilicatului de Pb, care au transparență medie (50—60%). Se atrage atenția asupra transparenței reduse a amestecurilor stabilizate cu sulfatul tribazic de plumb.

Din grupa stabilizatorilor netoxici, transparența cea mai bună a dat-o Ferroclere 760. Stearatul de calciu are transparență bună cu Rovinil S plastifiat. În general compoundurile cu Rovinil S au dat transparențe mai bune decît cele cu Rovinil E.

4. *Gradul de galben*

Examinînd rezultatele din tabelele 1 și 2, se constată că după prelucrare :

— amestecurile neplastifiate au căpătat o culoare mai închisă decît cele plastifiate ;

— atît la amestecurile plastifiate cît și la cele neplastifiate, nuanțele compoundurilor stabilizate avînd la bază Rovinil S sînt mai deschise decît cele pe bază de Rovinil E.

— comparativ gradul de galben este mai pronunțat la compușii de plumb străini decît la cei indigeni ;

— la amestecurile rigide, cele mai deschise nuanțe s-au obținut cu grupa compușilor organo-stanici, și anume cu Mark X și Stanclere 40 ;

— nuanțe colorate au dat stabilizatorii netoxici ; dintre aceștia, cel mai bun este Ferroclere 760 (compus din Ca+Zn+epoxi).

5. *Caracteristicile mecanice*

Din examinarea rezultatelor determinărilor pe material supus prelucrării, însă nesupus la îmbătrînire naturală, se constată că proprietățile mecanice sînt în general cele arătate de literatură (în special rezistența la tracțiune : 500—600 kgf/cm^2). La amestecurile nestabilizate, caracteristicile mecanice sînt mai ridicate la cele pe bază de Rovinil E decît la cele pe bază de Rovinil S (Rovinil E fiind prestabilizat) ; în schimb la amestecurile stabilizate, caracteristicile mecanice sînt ceva mai ridicate la amestecurile pe bază de Rovinil S decît la cele cu Rovinil E. Rezistența cea mai mare la tracțiune o prezintă amestecurile cu stabilizator I, Mark X, Stanclere 40, sulfat tribazic de plumb.

6. *Caracteristicile dielectrice*

Rezultatele obținute inițial sînt în general cele specifice compoundurilor de CPV.

*

Urmărind în ansamblu caracteristicile obținute ca urmare a experimentării eficacității în laborator a stabilizatorilor menționați, se constată că :

1. Stabilizatorii experimentați în laborator — atît cei străini cît și cei indigeni — au arătat, față de polimerul Rovinil, o comportare și o eficacitate corespunzătoare proprietăților respective ; aceasta denotă că Rovinilul nu prezintă particularități și nu solicită din partea stabilizatorilor caracteristici speciale.

2. Grupa stabilizatorilor organo-stanici este cea mai eficace atît din punctul de vedere al stabilităţii la căldură cît şi al celorlalte proprietăţi optice (transparenţă, grad de galben), mecanice etc. Urmează să fie verificată experimental eficacitatea la lumină şi intemperii, precum şi gradul de toxicitate.

Reprezentative din această grupă sînt : alchil-mercaptid de staniu (Mark X) şi dibutil dilaurat de staniu cu epoxi (Stanclere 40).

Avînd în vedere costul ridicat al acestor stabilizatori, se recomandă folosirea lor la amestecurile ale căror produse finite solicită cristalinitate şi transparenţă, precum şi o durată mai mare de prelucrare la temperaturi ridicate.

3. În ordine se situează asociaţiile sinergetice Ba-Cd cu stabilizatori secundari şi compuşii Ba-Cd. Aceşti stabilizatori, mai ieftini decît cei din grupa organo-stanicilor, pot fi utilizaţi cu succes în formule de prelucrare la extrudere, injecţie şi calandrare, sînt eficace la căldură şi lumină şi au în acelaşi timp transparenţă acceptabilă.

4. Grupa stabilizatorilor de Pb prezintă avantajul economicităţii, sînt eficace la căldură, însă nu dau transparenţă şi dau nuanţe închise. Ei pot fi folosiţi la confecţionarea articolelor tehnice de uz general, precum şi la cele întrebuinţate în electrotehnică. Întrucît rezultatele obţinute cu stabilizatorii de Pb indigeni sînt inferioare celor obţinute cu stabilizatori de Pb străini, calitatea lor trebuie îmbunătăţită.

5. Dintre stabilizatorii netoxici încercaţi, a demonstrat eficacitate stabilizatoare mai bună şi claritate corespunzătoare compusul de Ca + Zn + epoxi (Ferroclere 760 ; în S.U.A. acesta este utilizat pentru ambalaje în industria alimentară. Rezistenţe ridicate la căldură prezintă şi stabilizatorii oxihidrat de mangan şi α--fenil-indol (stab. I) ; aceşti stabilizatori după prelucrare dau nuanţe de culori închise.

6. În toate cazurile cînd s-au folosit asociaţii sinergetice de stabilizatori, rezultatele au fost superioare faţă de cele obţinute cu un singur stabilizator.

Concluzii şi propuneri

I. Înainte de a trece la prelucrarea compoundurilor de CPV este necesară elaborarea unor formule de stabilizare a răşinii care să corespundă naturii materiilor prime folosite (emulsie, suspensie, plastifianţi etc.), eforturilor (termice, mecanice etc.) cărora le sînt supuse compoundurile respective, modului de prelucrare (extrudere, calandrare, injecţie etc.) şi, în fine, utilizării produsului finit. Ca urmare, eficacitatea stabilizatorilor aleşi trebuie încercată atît prin experienţe de laborator cît şi prin experienţe tehnologice pe utilaj industrial. Pentru formule netoxice, sînt necesare şi experienţe de ordin fiziologic.

II. Atît în cazul compoundurilor pentru uz general sau pentru electrotehnică — cînd se pot folosi cu succes şi economic stabilizatorii de Pb — cît şi pentru produsele finite care solicită transparenţă şi cristalinitate, precum şi rezistenţă la lumină şi intemperii, se recomandă utilizarea de formule cu asociaţii sinergetice de stabilizatori, beneficiindu-se în felul acesta de proprietăţile complimentare ale stabilizatorilor.

III. Se propune următoarea metodică de apreciere prin experimentare în laborator a eficacităţii stabilizatorilor :

1. *Controlul stabilităţii la căldură*

a) Determinarea stabilităţii termice după metoda roşu de Congo.

b) Determinarea stabilităţii termice după metoda schimbării de culoare, prin încadrarea în scara colorimetrică din soluţie de iod $n/10$.

c) Determinarea transparenţei prin citirea transmisiei luminii în gamele $\lambda = 420$ mμ şi $\lambda = 680$ mμ.

d) Gradul de galben înscris în scara colorimetrică.

e) Determinările caracteristicilor mecanice ;
— rigiditatea la flexiune ;
— rezistenţa la tracţiune ;
— alungirea la rupere.

f) Determinarea caracteristicilor electrice :
— rezistivităţile electrice de volum şi suprafaţă ;
— tg δ de pierderi dielectrice ;
— constanta dielectrică ;
— rigiditatea dielectrică.

2. *Controlul stabilităţii la lumină şi intemperii*

Prin expuneri la :

— îmbătrînire naturală ;
— îmbătrînire accelerată.

Se vor face determinări comparative privind:

a) proprietăţile optice :
— transparenţa ;
— gradul de galben ;

b) caracteristicile mecanice ;

c) caracteristicile electrice.

IV. Se recomandă ca, pe lîngă stabilizatorii fabricaţi în prezent în ţară, să se utilizeze următorii stabilizatori pentru CPV :

1. Pentru produsele care solicită transparenţă, claritate şi cristalinitate, stabilizatori

de tipul alchil-mercaptid de staniu. Se pot folosi la prelucrări de calandrare rigide şi semirigide.

2. Cu eficacitate bună la lumină şi eficacitate termică de durată mare, rezistenţă pînă la 195°C temperatură de lucru, un compus organo-stanic de genul dibutil dilaurat de staniu. Dă claritate şi transparenţă. Un asemenea stabilizator poate fi folosit la compounduri de CPV, emulsie şi suspensie, plastifiate şi neplastifiate.

3. Un complex de Ba-Cd (laurat) în două variante, predominînd Ba (mai bun la căldură) şi predominînd Cd (mai bun la lumină). Va fi folosit în compounduri de CPV la prelucrări de extrudere, injecţie şi calandrare, în formule transparente mai puţin pretenţioase.

Stabilizatori de acest gen vor fi utilizaţi în sinergism cu un stabilizator secundar, cu funcţie de agent chelatic şi inhibitor pentru oxidare (de tip fosfit organic).

4. Pentru eficacităţi specifice de rezistenţă la lumină şi intemperii se va folosi fosfitul bibazic de plumb. Are rezistenţă la temperaturi pînă la 200°C şi poate fi utilizat şi la amestecuri plastifiate cu parafină clorurată.

5. Pentru amestecuri netoxice (în special ambalaj alimentar) care să poată fi folosite la extrudere foi şi calandrare foi se recomandă un compus de Ca + Zn + epoxi. Acesta asigură o stabilitate termică mai mare şi mai îndelungată decît stearatul de Ca şi dă o claritate mai bună a produselor finite, precum şi o culoare mai deschisă.

Cu succes (în special pentru articole tehnice netoxice) se poate utiliza oxihidratul de mangan şi α-fenil-indolul, care au eficacitate la căldură pînă la 200°C.

V. Propuneri pentru îmbunătăţirea calităţii stabilizatorilor fabricaţi în prezent în ţară :

— Stearatul de plumb are un conţinut mic în PbO (27%), din care cauză stabilitatea termică este redusă, iar eficacitatea la căldură are durată limitată. De asemenea prezintă dezavantajul că dozajul nu trebuie să depăşească 2% faţă de răşină, întrucît la un procent mai ridicat se remarcă o exudare a plastifianţilor. Se recomandă fabricarea de stearat bibazic de plumb, care cu un conţinut mai ridicat în PbO (52—54%) ar prelungi durata eficacităţii termice, iar dozajul s-ar putea ridica pînă la 3%.

— Sulfatul tribazic de plumb are o stabilitate termică redusă la un conţinut în PbO de 55%. În vederea folosirii în condiţii mai bune (în special pentru uz electrotehnic), se recomandă ridicarea conţinutului în PbO la ~ 90%, procent pe care-l conţin stabilizatorii de acest gen din străinătate.

— Stabiloplastul a dat rezultate mai bune faţă de ceilalţi stabilizatori indigeni. Totuşi aceste rezultate sînt inferioare produselor similare străine. Se recomandă îmbunătăţirea calităţii stabiloplastului prin adăugarea la acest compus de gel de silice şi prin ridicarea conţinutului de PbO de la 40% la 49—50%, iar al SiO_2 de la 25% la 50—55%. Gelul de silice are rolul de a împiedica exudarea plastifianţilor ; mărirea procentului de PbO va ridica stabilitatea termică, iar a procentului de SiO_2 va asigura o transparenţă mai mare produselor finite.

— Stearatul de calciu la determinările executate (încercări peste 160°C) a dat fie coloraţie galbenă, fie oranj-roşiatică sau brună închis.

Pentru a avea eficacitate stabilizatoare, se va utiliza la temperaturi de lucru pînă la 165°C (în particular pentru amestecuri netoxice cu anumiţi derivaţi de Zn sau de Mg).

Studiul privind caracterizarea şi eficacitatea stabilizatorilor pentru CPV continuă în cadrul laboratoarelor Icechim în colaborare cu institutul de igienă.

PROCEDEU DE OBŢINERE A ESTERULUI METILIC AL ACIDULUI HIODESOXICOLIC

Brevet sovietic 126.226/1960. Clasa 30*h* 2/10.

Metodele de obţinere a esterului metilic al acidului hiodesoxicolic prin hidroliza alcalină a amidelor acizilor glicogenodesoxicolic şi taurohiodesoxicolic izolate din fierea de porc sînt cunoscute. Acidul hiodesoxicolic astfel obţinut este supus apoi unei esterificări cu alcool metilic.

Se propune o metodă care simplifică şi ieftineşte obţinerea esterului metilic al acidului hiodesoxicolic. Principiul metodei constă în tratarea amidelor acizilor glicogenodesoxicolic şi taurohiodesoxicolic cu soluţie metanolică de acid clorhidric. Hidroliza şi esterificarea au loc într-o singură fază, cu un randament de 90%.

PROCEDEU PENTRU RECUPERAREA OXIMEI ŞI A SULFATULUI DE HIDROXILAMINĂ DIN SOLUŢII REZIDUALE

Brevet R.D.G. 18.187/1960. Clasa 12*o*/22.

La prepararea industrială a oximelor din cetone şi soluţii de sulfat de hidroxilamină rezultă un amestec cald format din oximă topită şi soluţie de sulfat de amoniu. Oxima este separată la cald de soluţia de sulfat de amoniu. Această soluţie conţine 8—11 g/l sulfat de hidroxilamină şi 5 g/l oximă. Pentru recuperarea sulfatului de hidroxilamină şi a oximei se recomandă ca la soluţia reziduală să se adauge la cald cetona respectivă, în cantitate suficientă pentru a reacţiona cu sulfatul de hidroxilamină şi pentru a dizolva oxima formată. Soluţia cetonică de oximă intră în circuit. Din soluţia de sulfat de amoniu se poate obţine, prin evaporare, sulfatul de amoniu cristalizat.

Lafordiva 718.832/03

CONDIȚII TEHNICE PENTRU AMESTECURILE DE CPV UTILIZATE LA IZOLAȚII ȘI MANTALE DE CONDUCTOARE ȘI CABLURI ELECTRICE

Ing. C. Antohi, ing. Elena Podani și ing. Maria Hoidan

În ultimii ani, în industria producătoare de conductoare și cabluri din diverse țări se folosește tot mai mult ca material electroizolant clorura de polivinil plastifiată, denumită prescurtat CPV. Izolația din CPV este utilizată la conductoare și cabluri folosite la temperaturi de la —60°C pînă la maximum +60°C; cămășile de protecție din CPV sînt folosite pentru cablurile cu temperatura de funcționare între —60 și +60°C [1]. Conductoarele cu izolație din CPV se utilizează la realizarea conexiunilor electrice de joasă tensiune de la avioane, automobile și tractoare, în instalații de iluminat, în instalații cu tensiunea maximă de 500 V — situate în clădiri care prezintă pericol de incendiu sau sînt expuse la vapori, gaze corosive, benzină, ulei, frig, vibrații — la instalațiile de semnalizare și blocare automată cu tensiuni de lucru sub 250 V [1]. Cablurile telefonice speciale prevăzute cu manta de protecție din CPV pot fi instalate în încăperi cu o umiditate relativă de maximum 90%. Cablurile de comandă multifilare cu cămașă de protecție din CPV și blindate cu două benzi de oțel acoperite la rîndul lor cu o cămașă din iută ozocheritată pot fi așezate în pămînt (în tranșee) și pot fi folosite la o tensiune maximă de 500 V c.a. și 1 000 V c.c. Cablurile de energie cu izolație și manta de protecție din CPV se utilizează la tensiuni pînă la 6 kV c.a. Mantaua din CPV se acoperă cu un înveliș protector format din mai multe straturi de hîrtie metalizată și bitum, acoperite de două benzi de oțel, protejate la rîndul lor cu un înveliș de iută impregnată [2].

În unele țări au fost efectuate încercări de utilizare a izolației și mantalelor din CPV la cabluri cu tensiuni de lucru pînă la 20 kV. Folosirea izolației din CPV la cabluri cu tensiuni de lucru mai mari de 10 kV întîmpină dificultăți din cauza creșterii rapide a pierderilor în funcție de tensiune și temperatură. Prin realizarea unor rețete de CPV cu conductibilitate ionică mai redusă în funcție de temperatură se poate mări tensiunea de lucru și peste 10 kV [3].

Mantale de protecție din CPV se folosesc și la cabluri de forță cu tensiuni nominale pînă la 10 kV, atît în combinație cu o manta de plumb pe care o protejează împotriva curenților vagabonzi, cît și în combinație cu o manta de aluminiu pe care o protejează împotriva coroziunii. În tabela 1 este înfățișată comportarea mantalelor de Al, Pb și CPV în diverse medii corosive.

În cazul utilizării combinate a plumbului și aluminiului cu CPV, atît mantaua de plumb cît și mantaua de aluminiu sînt mai subțiri decît în mod obișnuit [1]. Întrebuințarea clorurii de polivinil la fabricarea conductoarelor și cablurilor electrice simplifică simțitor tehnologia de fabricare a acestora și modifică însuși caracterul procesului tehnologic; presele de plumb greoaie sînt înlocuite prin prese de extrudere, nu mai este necesară folosirea autoclavelor pentru uscare și impregnare și a mașinilor pentru executarea împletiturilor de bumbac, a autoclavelor de vulcanizare și altor utilaje. În legătură cu aceasta, la fabricația de cabluri se micșorează investițiile pentru utilaje și se eliberează suprafețe de producție, iar la construirea fabricilor noi se micșorează investițiile specifice calculate la un km de cablu. În tabela 2 se prezintă comparativ pro-

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE MANTALELOR DE CABLURI ȘI COMPORTAREA LOR ÎN DIVERSE MEDII COROSIVE

Caracteristici I	Manta din aluminiu, puritatea 99,97% II	Manta din plumb, marca S-3 III	Manta din plumb, cu adaos de stibiu 0,6% IV	Manta din CPV V
Greutatea specifică 1	2,70	11,34	11,27	1,38
Rezistența la rupere, kg/mm² 2	4,0—5,0	1,3—1,8	2,1—2,66	1,6—1,8
Alungirea, % 3	40—50	30—40	25—35	180—280
Acțiunea acidului clorhidric 5 % 4	nu rezistă	rezistă bine	rezistă bine	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului sulfuros 50 % 5	nu rezistă	nu rezistă	nu rezistă	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului azotic 5 % 6	rezistă suficient	rezistă suficient	rezistă suficient	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului azotic 50 % 7	nu rezistă	nu rezistă	nu rezistă	rezistă bine
Acțiunea acidului sulfuric 5 % 8	rezistă puțin	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului sulfuric 50 % 9	nu rezistă	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului fluorhidric 5 % 10	rezistă puțin	nu rezistă	nu rezistă	rezistă bine
Acțiunea clorului 11	rezistă suficient	rezistă suficient	rezistă suficient	rezistă bine
Acțiunea acidului acetic 5 % 12	rezistă puțin	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine	rezistă foarte bine
Acțiunea acidului acetic 50 % 13	nu rezistă	rezistă suficient	rezistă suficient	rezistă bine

cesul tehnologic de fabricare a conductoarelor de tip NGA (izolaţie de cauciuc şi cămaşă din bumbac ozocheritată) şi tip NY (conductor izolat cu CPV). Se observă că numărul de operaţii se reduce de la 16 la 5.

Tabela 2

PROCESUL TEHNOLOGIC DE FABRICAŢIE A CABLURILOR TIP NGA ŞI TIP NY (după M. V. Konstantinov) [4]

Nr. crt.	Conductor NGA (izolat cu cauciuc şi prevăzut cu o cămaşă de protecţie din bumbac ozocheritat)	Conductor NY (izolat cu CPV plastifiată)
1	Pregătirea materialului : — uscarea ingredientelor — trecerea prin sită a ingredientelor — pregătirea cauciucului (scoaterea cămăşii de protecţie, încălzirea, tăierea) — topirea ozocheritei	
2	Cîntărirea	
3	Amestecarea	
4	Vălţuirea	
5	Pregătirea pentru calandrare	
6	Calandrarea	
7	Pregătirea pentru presare (trecerea pe role mari a benzilor, lipirea lor)	Pregătirea pentru extrudere (preîncălzirea granulelor)
8		
9	Pregătirea sîrmei	Pregătirea sîrmei
10	Presarea la rece	Extrudere
11	Rebobinarea pe tobă mare pentru vulcanizare	
12	Vulcanizarea	
13	Rebobinarea	Rebobinare
14	Control şi încercări	Control şi încercări
15	Aplicarea cămăşii de protecţie	
16	Ozocheritarea	
	Control şi încercări	

Alte substanţe pe care le prezintă amestecurile de clorură de polivinil sînt : posibilitatea de a fi vopsite în masă în culoarea dorită, montarea uşoară a cablurilor, greutatea redusă şi evitarea deplasării masei de impregnare la montare cu diferenţe de nivel sau la montări verticale.

Prin înlocuirea cauciucului de la conductoare şi a mantalei de protecţie de plumb de la cabluri se realizează economii importante de materiale scumpe şi deficitare (cauciuc natural şi plumb) şi se reduce preţul de cost. De exemplu, înlocuirea mantalei de plumb de la cablul SRG (sovietic) cu manta de CPV (cablu VRG) aduce nu numai o economie de plumb, ci şi ieftinirea produsului, fără a-i modifica principalele caracteristici [1]. Considerînd preţul unui kg de plumb 6 şi al unui kg de CPV plastifiată indigenă egal cu 15 lei, rezultă datele menţionate în tabela 3.

Din calculul aproximativ rezultă la fiecare km de cablu fabricat cu cămaşă din CPV o economie de 1 095 lei.

Tabela 3

Caracteristici	Cablu VRG cu manta din CPV	Cablu SRG cu manta din plumb
Diametrul exterior, D_{ext}, mm	16,9	14,8
Grosimea mantalei de protecţie δ, mm	2	0,95
Greutatea specifică γ, kg/dm^3	1,4	11,4
Coeficient de neuniformitate K_n	1,0	1,05
Greutatea mantalei la 1 km cablu $G = \pi (D_{ext} - \delta)\, \delta . \gamma . K_n\, 10^4$, kg	125	495
Costul unui kg de material, lei*	15	6
Costul mantalei, lei*	1 875	2 970

* Preţurile sînt estimative.

În continuare sînt prezentate caracteristicile clorurii de polivinil plastifiate utilizate în electrotehnică şi stadiul actual în ţara noastră al producţiei de conductoare şi cabluri izolate cu CPV.

Clorura de polivinil plastifiată pentru conductoare şi cabluri

Clorura de polivinil utilizată in acest scop trebuie să prezinte proprietăţi dielectrice superioare, duritate superficială, rezistenţă mecanică şi stabilitate termică bună (temperaturi de lucru în jurul a 70—100°C). De asemenea, trebuie să aibă stabilitate mare la temperatură joasă (—40°C şi chiar mai joasă) [5]. Acest ansamblu de proprietăţi se obţine prin anumite amestecuri de plastifianţi şi materiale de umplutură. Ca materiale de umplutură se folosesc substanţe minerale dispersate coloidal (silice coloidală, kieselgur etc.). Ca exemplu se dă următoarea reţetă (în părţi în greutate) pentru prepararea clorurii de polivinil puternic plastifiate [6] :

Clorură de polivinil	100
Amestec de plastifianţi (tricrezilfosfat, dioctilftalat, difenilftalat clorurat etc.)	40—50
Silice coloidală	15—20
Stearat de calciu	3

Proprietăţile fizico-mecanice şi dielectrice ale diverselor tipuri de clorură pe polivinil plastifiată, utilizată la izolaţia de cabluri, pot varia mult în funcţie de compoziţia şi de conţinutul de plastifianţi, de materialele de umplutură folosite precum şi de viscozitatea clorurii de polivinil folosite :

Stabilitatea la temperatură joasă, °C	—15 pînă la —60
Rezistenţa la tracţiune, kg/cm^2	100—250
Alungirea la rupere, %	100—400
Rezistivitatea de volum, la 20°C, Ωcm	1.10^{12}—5.10^{15}
Temperatura de descompunere, °C	180—220

Caracteristicile dielectrice ale clorurii de polivinil plastifiate sînt influenţate nu numai

de tipul plastifianţilor folosiţi, ci şi de cantitatea care intră în amestec [4, 7]. Graficul din figura 1 reprezintă variaţia rezistivităţii de volum, în funcţie de procentul plastifiantului.

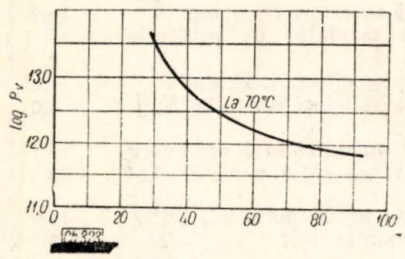


Fig. 1. Variaţia rezistivităţii de volum funcţie de procente de plastifiant (dioctilftalat) la 70°C.

Stabilitatea la temperaturi joase a mantalelor pentru cabluri poate fi mărită mult dacă în procesul de extrudere se efectuează o întindere [5]. Pentru mărirea cu 10—15°C a stabilităţii la temperatură este suficientă o întindere de 80—100%. Totodată creşte în mod corespunzător şi rezistenţa mecanică a produsului.

Îmbătrînirea clorurii de polivinil plastifiate depinde foarte mult de gradul de volatilitate a plastifiantului. De aceea, cu cît plastifiantul este mai puţin volatil, cu atît clorura de polivinil plastifiată este mai rezistentă la îmbătrînire. În graficul din figura 2 este înfăţişată variaţia alungirii relative în funcţie de temperatură şi timpul de îmbătrînire [4].

Rezistenţa la umiditate a CPV plastifiate este destul de bună. Din acest motiv, CPV prezintă proprietăţi dielectrice destul de stabile, chiar după un timp îndelungat de menţinere sub apă. Figura 3 indică variaţia absorbţiei de apă, în procente, faţă de greutatea epruvetei, în funcţie de timpul de menţinere în apă şi de temperatură. În tabela 4 este redată variaţia caracteristicilor dielectrice în funcţie de umiditate şi frecvenţă [8].

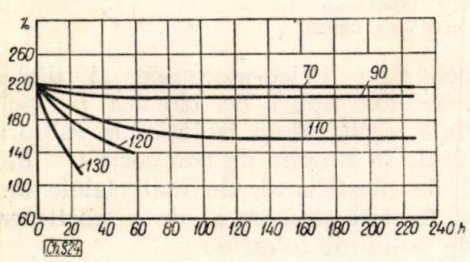


Fig. 2. Variaţia alungirii relative a CPV plastifiată funcţie de temperatură şi timpul de îmbătrînire.

Molecula de clorură de polivinil are un moment dipolic $\mu = 1{,}66 \cdot 10^{-18}$ (OGSE). Din cauză că are polaritate mare, un asemenea material are valoarea pierderilor dielectrice mare în comparaţie cu materialele nepolare. Figura 4 reprezintă variaţia constantei dielectrice şi a tangentei unghiului de pierderi în funcţie de temperatură. Curba de variaţie a tangentei unghiului de pierderi în funcţie de temperatură are un maxim caracteristic materialelor polare.

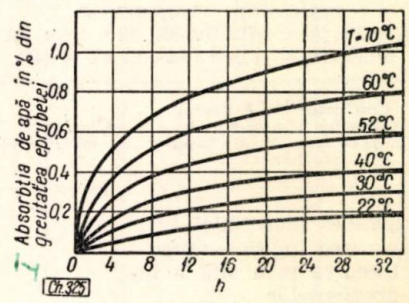


Fig. 3. Variaţia absorbţiei de apă funcţie de timpul de scufundare.

Tabela 4

Umiditatea relativă a aerului, %	Caracteristica	Frecvenţa 0	10^3 Hz	10^4 Hz	10^6 Hz
10	tg δ	—	0,0335	0,0258	0,0138
	ε	—	4,75	4,65	4,3
30	ρ v, Ω cm	$5\ 10^{15}$			
	ρ s, Ω	$5 \cdot 10^{15}$			
65	tg δ	—	0,0355	0,0332	0,0159
	ε	—	4,5	4,46	4,12
	ρ v, Ω cm	$5 \cdot 10^{16}$			
	ρ s, Ω	$5 \cdot 10^{15}$			
90	ρ v, Ω cm	$5 \cdot 10^{15}$			
	ρ s, Ω	$8 \cdot 10^{10}$			
100	tg δ	—	0,232	0,705	0,0265
	ε	—	4,9	4,78	4,1

Rezistivitatea de volum variază, de asemenea, în funcţie de temperatură (fig. 5). La temperatura normală a camerei, rotaţia de orientare a dipolilor clorurii de polivinil sub acţiunea cîmpului electric este frînată. Din cauza aceasta, valoarea tg δ nu variază prea mult în funcţie de frecvenţă [8].

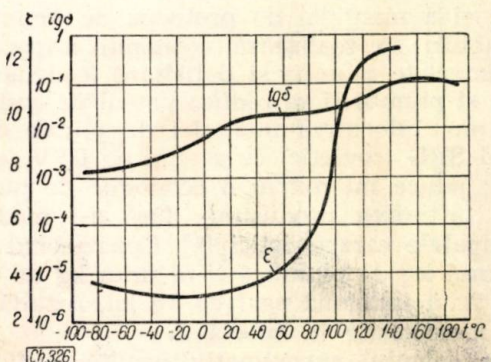


Fig. 4. Variaţia ε şi tg δ funcţie de temperatură la CPV.

În figura 6 este ilustrată variaţia tg δ şi ε la temperatura de 25°C, în funcţie de frecvenţă.

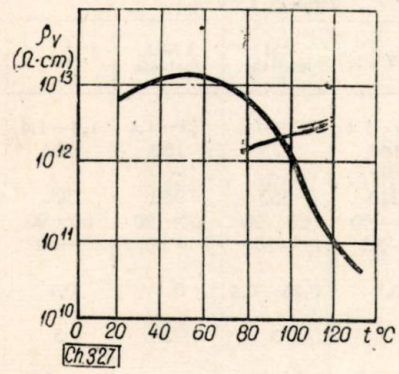


Fig. 5. Variaţia ρ_t funcţie de temperatură la CPV.

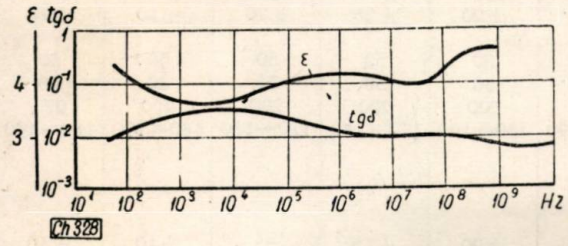


Fig. 6. Variaţia ε şi tg δ CPV funcţie de frecvenţă.

În tabela 5 se prezintă diverse tipuri de CPV plastifiată, folosite în industria producătoare de cabluri din diverse ţări.

În concluzie, conform normelor care se referă la amestecurile de clorură de polivinil folosite în industria de cabluri, deosebim următoarele tipuri principale :

Amestecuri pentru izolaţie

a) Izolaţie normală ; domeniul de utilizare : —25 pînă la +60°C. Se caracterizează prin rezistivitatea de volum la temperatura de 20°C de numai 10^{13} Ω cm. Acest tip de izolaţie se utilizează la izolarea conductoarelor de uz general, cu tensiunea normală de maximum 500 V c.a.

b) Izolaţie superioară ; domeniul de utilizare : —50...+70 sau —25...+80 C. Se caracterizează prin rezistivitatea de volum la temperatura de 20°C de 1.10^{14}...5.10^{15} Ω cm. Acest tip de izolaţie se utilizează la izolarea conductoarelor, cablurilor de energie şi telecomunicaţii etc.

Atît izolaţia normală cît şi cea superioară se folosesc ca izolaţii pentru conductoare şi cabluri fixe.

Tabela 5

DIVERSE TIPURI DE CPV PLASTIFIATĂ UTILIZATE ÎN DIFERITE ŢĂRI LA FABRICAREA CONDUCTOARELOR ŞI CABLURILOR ELECTRICE

Nr. crt.	Tipul de CPV plastifiată (I)	Ţara producătoare (II)	Domeniul de utilizare (III)	Caracteristici (IV)						
				Rezistenţa la tracţiune, kg/cm², minimum (V)	Alungirea la 25 °C, % minimum (VI)	Rezistenţa la frig, °C (VII)	Temperatura maximă de utilizare, °C (VIII)	Rezistivitatea de volum, minimum. Ω cm. (IX) la 20 °C	Rezistivitatea de volum, minimum. Ω cm. (IX) la 60 °C	Rigiditatea dielectrică kV/mm (X)
1	Plastic pentru mantale GOST 5960-51	U.R.S.S.	Mantale de conductoare şi cabluri	160	280	—50	60	1.10^7	—	—
2	Izolaţie A-GOST 5960-51	U.R.S.S.	Izolaţii primare IT	180	200	—50	70	1.10^{14}	1.10^{11}	—
3	Izolaţie B-GOST 5960-51	U.R.S.S.	Izolaţii IT	180	200	—40	70	1.10^{13}	1.10^{10}	—
4	R. 948-TU. MHPN 1535-47	U.R.S.S.	Conductoare flexibile	200	350	—	60	1.10^{12}	—	—
5	TU. MHPN — 239	U.R.S.S.	Izolaţie rezistentă la frig	180	200	—60	60	1.10^{13}	—	—
6	BS 2746 — 1956	Anglia	Izolaţie de uz general	138	150	—20	60	2.10^{13}	—	—
7	BS 2746 — 1956	Anglia	Izolaţii speciale	207	125	—15	60	5.10^{14}	—	—
8	BS 2746 — 1956	Anglia	Izolaţie flexibilă	100	150	—20	60	5.10^{11}	—	—
9	BS 2746 — 1956	Anglia	Manta normală	84	175	—30	60	1.10^9	—	—
10	BS 2746 — 1956	Anglia	Manta rezistentă la frig	70	150	—40	60	1.10^9	—	—
11	BS 2746 — 1956	Anglia	Manta pentru climă tropicală umedă	84	120	—25	—	1.10^9	—	—
12	Bezons 4703	Franţa	Izolaţie rezistentă la lumină şi temperatură	243	340	—47	80	5.10^{14}	1.10^{12}	20
13	Bezons 4540	Franţa	Izolaţie rezistentă la temperatură	235	337	—29	100	—	—	—
14	Viplast E	Italia	Izolaţii primare	190	300	—50	—70	1.10^{14}	1.10^{11}*	25
15	Viplast E P	Italia	Mantale de cablu	200	200	—40	—60	3.10^{14}	5.10^{11}**	40

* la + 70°C
** la + 50°C

Tabela 6

TIPURI DE CPV PLASTIFIATĂ NECESARE INDUSTRIEI ELECTROTEHNICE ÎN R.P.R.

Nr. crt.	Caracteristici	U/M	Tipul de CPV						
			YI_1 realizat	YI_2	YI_3	YM realizat	YMU realizat	YT	YTH
1	Greutatea specifică	g/cm³	1,3—1,4	1,3—1,4	1,3 - 1,4	1,3—1,4	1,3—1,4	1,3 - 1,4	1,3 - 1,4
2	Rezistența la rupere, minimum	kg/cm²	200	180	160	175	150	200	175
3	Alungirea relativă la rupere, minimum	%	200	200	240	250	280	300	250
4	Duritatea Shore la 20°C		69—90	80—90	60—90	60 - 90	60—90	60—90	60—90
5	Rezistența la frig	°C	—30	—30	— 30	—30	—30	—30	—
6	Absorbție de apă după 24 h, maximum	%	0,1	0,1	0,1	0,06—0,1	0,1	0,1	0,6—0,1
7	Pierderi în greutate la încălzire după 6 h la 160°C, maximum	%	3	3	3	3	3	3	3
8	*Îmbătrînirea accelerată*								
	Modul de îmbătrînire	ore.°C	168·70	120·100	168·70	168·70	168·70	120·120	120·120
	Variația rezistenței la rupere	%	±15	±20	±20	±15	±20	±10	±10
	Variația alungirii relative la rupere	%	±15	±20	±20	±25	±20	±10	±10
9	Stabilitatea la încălzire la 200°C, minimum	min	50	50	50	50	50	50	50
10	Inflamabilitatea, maximum	s	30	30	30	30	30	30	30
11	Temperatura la descompunere	°C	200	200	200	200	200	220	220
12	Temperatura de înmuiere	°C	180—190	180—190	180—190	170—180	170—180	180—190	180—190
13	*Rezistența la ulei mineral după 4 h la 70°C*								
	Variația rezistenței la rupere, maximum		±10	±20	±20	±15	—	±10	±10
	Variația alungirii relative la rupere		±10	±10	±20	±25	—	±10	±10
14	Rezistivitatea de volum la 20°C, minimum	Ω. cm	1.10^{13}	1.10^{14}	1.10^{13}	1.10^{12}	—	5.10^{13}	1.10^{14}
15	Rezistivitatea de volum la 60°C, minimum	Ω. cm	1.10^{11}	1.10^{12}	1.10^{11}	—	—	1.10^{11}	—
16	Constanta dielectrică la 800 Hz (ε)		3,5—5	maximum 4,0	3,5—5	2,5—4	—	4	—
17	Tangenta unghiulară de pierderi dielectrice la 800 Hz (tg δ)		0,08	0,07	0,07	0,05	—	0,07	0,08
18	Rigiditatea dielectrică, minimum	kV/mm	20	20	20	20	—	20	20
19	Domeniul de utilizare		Izolație normală IV	Izolație IT și telefonie V	Izolații flexibile VI	Mantale exterioare VII	Manta umplutură VIII	Izolație rezistentă la temperaturi ridicate IX	Izolație rezistentă la climat tropical umed X

c) Izolație flexibilă; domeniul de utilizare: —25...+60°C. Se caracterizează prin valoarea mare a alungirii relative la 20°C. Se folosește la izolarea conductoarelor și cablurilor cărora li se cere o oarecare flexibilitate în timpul exploatării.

d) Izolație rezistentă la temperatură, pentru funcționarea continuă la 90—100°C (conexiuni la aparate, conducte de aprindere la motoare de avion și automobile etc.). Se caracterizează printr-o variație de ± 10... ± 30% a valorilor rezistenței și alungirii relative la rupere după îmbătrînirea accelerată la temperaturi de 100—120°C.

e) Izolații rezistente la climat tropical umed, rezistente la lumina soarelui, la acțiunea căldurii și umidității ridicate și cu proprietăți electroizolante și mecanice bune, putînd fi utilizate și la mantale de cabluri.

Amestecuri pentru mantale sau învelișuri de protecție

a) Manta normală exterioară pentru conductoare și cabluri de energie și telecomunicații destinate pentru instalații fixe.

b) Manta interioară pentru cabluri de energie.

c) Manta flexibilă pentru cablurile cărora li se impune o oarecare flexibilitate în timpul exploatării (cabluri de telecomunicații).

Aceste amestecuri de CPV pentru mantale de cabluri trebuie să prezinte caracteristici fizico-mecanice ridicate. Ele trebuie să fie rezistente la lumină și căldură și să fie ignifuge.

Fabricarea în R.P.R. a conductoarelor și cablurilor electrice izolate cu clorură de polivinil

În R.P.R., fabricarea unor sortimente de conductoare electrice cu izolație din CPV a

început încă din anul 1956; au fost folosite în acest scop compounduri din import sau produse experimentate de uzinele Icechim. După intrarea în funcțiune a fabricilor de CPV din Tîrnăveni și Turda s-a trecut la producția pe scară industrială a CPV plastifiate la fabrica de mase plastice „București". În anul 1959, Icechim, fabrica de mase plastice „București", I.C.E.T. și Fabrica de cabluri și materiale electrotehnice au întocmit, pe baza încercărilor efectuate, norma internă 1572-60, care prevede trei tipuri de CPV: CPV tip I pentru izolație primară, conductoare și cabluri, CPV tip II pentru mantale de conductoare și cabluri, CPV tip III pentru mantale de umplutură ale cablurilor de energie. CPV plastifiată livrată de fabrica de mase plastice „București" are față de diverși agenți chimici comportarea menționată în tabela 7.

Tabela 7

Substanța	Comportarea
Acizi anorganici	rezistă bine
Baze anorganice	rezistă bine
Săruri	rezistă bine
Acizi organici diluați	rezistă bine
Hidrocarburi alifatice	rezistă satisfăcător
Esteri, cetone, derivați organici clorurați (acetonă, tiner, dicloretan etc.)	nu rezistă
Uleiuri și grăsimi	rezistă satisfăcător
Vapori de apă	rezistă bine
Benzen, toluen	rezistă bine
Benzină	rezistă bine
Motorină	rezistă bine
Alcool	rezistă satisfăcător
Tetraclorură de carbon	rezistă bine
Sulfură de carbon	rezistă bine
Vapori corosivi concentrați (clor, fosgen, acid azotic etc.)	nu rezistă

Comportările față de diverși agenți chimici indicați în tabela 7 sînt valabile pentru temperatura de 20°C. O dată cu creșterea temperaturii, rezistența chimică a CPV plastifiate scade simțitor. CPV tip I se folosește pentru izolarea conductoarelor de tipul:

FY (conductoare de instalații pînă la 500 V).

TY și TLY (conductoare de conexiuni pentru curenți slabi).

VLPY (conductoare cu izolație de CPV pentru autovehicule).

AFYY (conductoare pentru 500 V, pentru instalații electrice fixe montate sub tencuială).

CPV tip I se folosește, de asemenea, pentru izolarea conductoarelor cablurilor de forță de tipul CYY pentru 1 kV, pentru izolarea conductoarelor cablurilor de semnalizare și utilaj de tipul CSYY pentru 250 V, pentru izolarea conductoarelor cablurilor de măsură și comandă de tipul CMYY pentru 500 V.

CPV de tip II se folosește la mantalele pentru conductoarele de tip INTENC și cablurile de energie CYY, cablurile de semnalizare etc. De asemenea, în cursul anilor 1960—1961, fabrica de cabluri de la Industria sîrmei — Cîmpia-Turzii și Fabrica de cabluri și materiale electrotehnice au realizat și cîteva sorturi de conductoare și cabluri cu izolații din CPV destinate utilizării în condiții de climă tropicală umedă. Sorturile de conductoare izolate cu CPV produse de Fabrica de cabluri și materiale electrotehnice și încercate în camerele climatice ale I.C.E.T. s-au comportat bine; CPV nu dezvoltă mucegaiuri și își păstrează caracteristicile mecanice și electrice în mod satisfăcător după condiționarea climatică (rezistența de izolație a scăzut însă foarte mult, ajungînd aproape la valoarea minimă admisă).

Toate sorturile au fost executate cu CPV plastifiată, livrată de fabrica de mase plastice „București", fără adaosuri de fungicide. Rezultatele încercărilor nu pot fi însă considerate definitive, deoarece aproape toată literatura de specialitate consultată recomandă ca izolația conductoarelor și cablurilor utilizate în condiții de climă tropicală să conțină fungicide și stabilizatori speciali, care să ridice rezistența CPV la acțiunea microorganismelor, ciupercilor, luminii solare și temperaturii ridicate.

Dintre cele cîteva tipuri de conductoare tropicalizate produse de I.S.C.T. și încercate la I.C.E.T. s-au comportat mai bine cele izolate cu CPV normală și protejate cu un înveliș din CPV indigenă, fungicizată cu naftenat de cupru. Soluția aceasta nu este însă cea mai bună posibilă. Pe lîngă faptul că trecerea de două ori prin mașina de extrudere și costul ridicat al naftenatului de cupru scumpesc produsul finit, se înrăutățesc sensibil caracteristicile electrice pentru aceeași grosime de izolație. S-a constatat, de asemenea, că naftenatul de cupru se dizolvă în apă și se spală destul de repede de pe suprafața care trebuie protejată. Este necesar să fie găsite alte fungicide, mai ieftine, mai stabile și care să nu înrăutățească prea mult caracteristicile electrice ale componentului de CPV. Un asemenea tip de CPV ar putea fi utilizat atît direct, pentru izolații de joasă tensiune, cît și la mantale de protecție TH.

Avînd în vedere perspectivele de dezvoltare a industriei de conductoare și cabluri, vor fi asimilate noi sortimente de conductoare și cabluri de izolație și manta de CPV, printre care:

— cabluri telefonice pentru schimbător;

— cabluri telefonice pentru repartitor;

— fișe pentru schimbător;

— conductoare și cabluri rezistente la climat tropical umed;

— cabluri rurale subterane; cabluri autopurtate cu izolație din polietilenă și manta de CPV stabilizată, rezistentă la lumina solară;

— conductoare și cabluri flexibile cu izolație CPV;

— conductoare cu funcționare continuă la temperaturi ridicate (90—100°C).

Pentru fabricarea acestor sortimente noi, folosite în instalaţii de electrotelecomunicaţii şi în industria electrotehnică în general, este necesară crearea unor noi tipuri de compounduri de CPV, fără de care nu este posibilă realizarea conductoarelor şi cablurilor menţionate. Compoundurile de izolaţie necesare pentru fabricarea acestor produse trebuie să aibă rezistivitatea de volum cel puţin cu un ordin de mărime mai mare decît cea a compoundurilor existente, elaborate de fabrica de mase plastice „Bucureşti" conform NI 1572-60. De asemenea, tangenta unghiului de pierderi la 800 Hz trebuie să fie egală cu cel mult 0,07. În tabela 6 se prezintă condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească tipurile de CPV necesare industriei electrotehnice din R.P.R. Sorturile de CPV indicate în tabela 6 au o altă notare faţă de NI 1572-60. Cu Y a fost notată masa termoplastică CPV, cu I — izolaţia, cu M — mantaua, cu T — produs rezistent la temperatură ridicată şi cu TH — produs pentru climat tropical umed.

Avem astfel :

YI_1 — granule CPV pentru izolaţia conductoarelor de instalaţii fixe şi a conductoarelor cablurilor de forţă ; domeniul de folosire : —30 .... +60°C.

YI_2 — granule CPV pentru izolaţia conductoarelor cablurilor de telecomunicaţii şi a cablurilor de înaltă tensiune (peste 1 kV) ; temperatura de utilizare : —30 .... +70°C.

YI_3 — granule CPV pentru izolaţia conductoarelor şi cablurilor flexibile ; domeniul de folosire : —30 .... +60°C.

YM — granule CPV pentru mantale exterioare de conductoare şi cabluri ; domeniul de folosire : —30 . . . + 60°C. Acest tip de granule trebuie să fie de culoare neagră pentru mantaua exterioară a cablurilor de forţă şi de culoare gri-închis pentru mantaua cablurilor de telecomunicaţii.

YMU — granule pentru mantale de umplutură la cablurile de forţă ; domeniul de folosire : — 30 . . . + 60°C.

YT — granule de CPV pentru izolaţii rezistente la temperaturi ridicate de funcţionare (80—100°C).

YTH — granule de CPV fungicizată, în scopul utilizării la izolarea conductoarelor şi cablurilor folosite în condiţii de climă tropicală umedă.

Dintre aceste sortimente, tipurile YI_1 şi YM corespund tipurilor I, respectiv II din NI 1572-60 al M.I.P.C.

În ultimii doi ani au fost realizate progrese mari în asimilarea unui bogat sortiment de conductoare şi cabluri izolate cu CPV ; totuşi, sînt încă multe de făcut. Industria de cabluri şi conductoare aşteaptă ca prin eforturile comune ale cercetătorilor din Icechim şi fabrica de mase plastice „Bucureşti" să fie elaborat în ţară întreg sortimentul de granule CPV de care avem nevoie în vederea asimilării noilor produse, cerute atît pe piaţa internă cît şi pentru export.

BIBLIOGRAFIE

1. Bacelis D. S., Belorusov N. I., Saakean A. E., Elektriceskie kabeliprovodî i şnurî, Îndrumar Gosenergoizdat, 1959, p. 439, 325, 25.
2. Belorusov N. I., Krasotkin V. H., Sîlovîie Kabeli, Gosenergoizdat, 1955, p. 154.
3. Belorusov N. I., Fedoseeva E. G., Kabeli provoda i şnurî iz plastmasovîi izoleaţii, Gosenergoizdat, 1960.
4. Konstantinov M. V., Tehnologhia proizvodstva kabelinîh izdelii rezinovoi izoleaţii, p. 142, 143, 297—300, 306, Gosenergoizdat, 1951.
5. Barg E. I., Tehnologia maselor plastice sintetice, p. 218—257, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1957.
6. Losev I. P., Petrov G. S., Chimia răşinilor sintetice, p. 280—284, Goshimizdat, 1951.
7. Zohrer K., Merz A., Kunststoffe, 47, 1958, 3, p. 102.
8. Andrianov K. A., Iamanov S. A., Organiceschie dielektrichi i ih primenenie v promîslenosti sveazi, p. 56—61, Gosenergoizdat, 1949.
9. Nobis E., Volatilitatea plastifianţilor în funcţie de concentraţie — determinări asupra unor plastifianţi folosiţi la CPV plastifiat. Kunststoffe, 47, 1957, p. 180.
10. Ghersa P., Efectul micilor cantităţi de plastifianţi din CPV plastifiată, Modern Plastics, oct. 1958, p. 135.
11. Mac Kenna L. A., Efectul plastifianţilor, Modern Plastics, iunie 1958, p. 142.
12. Schlegel H., Materiale sintetice şi posibilităţile de folosire a lor în industria prelucrătoare de metale şi în industria electrotehnică, Kunststoffe, Schweizer Verkers-und Industrie — Revue Fabric. 1959, p. 37, 52.
13. Glander F. O., Tensiuni interioare în izolaţiile din CPV, Kunststoffe, 47, 1957, p. 678—682.
14. Parker E., (U.S.A. New-York), Îmbunătăţirea produselor din CPV prin metode perfecţionate de stabilizare, Kunststoffe, 47, 1957, p. 443.
15. * * *, Folosirea CPV în industria aviatică la izolarea cablurilor electrice. British Plastics, nr. 4, 1958, p. 157.
16. * * *, CPV plastifiată pentru industria cablurilor GOST 5960-51.
17. * * *, Prescripţiuni pentru conductoare de forţă, VDE 0250/12-55.
18. * * *, Prescripţiuni pentru cabluri cu izolaţie din cauciuc sau mase plastice şi mantale de Pb pentru instalaţii de forţă. VDE 0265/7-55.
19. * * *, Granule CPV pentru izolaţii, conducte şi cabluri electrice. — M.I.P.C. Fabrica de mase plastice, Bucureşti, N.I. 1572-60.

UNELE ASPECTE ALE INCERCĂRILOR DE VALORIFICARE COMPLEXĂ

A MINEREURILOR FIN CONCRESCUTE

Ing. I. Laudoniu, ing. R. Bădoiu, ing. Ina Adescenco şi ing. Geta Atanasiu

Ritmul înalt de dezvoltare a economiei socialiste cere o sporire însemnată a rezervelor industriale de substanţe minerale utile, şi în primul rînd a rezervelor de minereuri de fier.

În cadrul planului de dezvoltare a industriei metalurgice se conturează cu şi mai multă tărie necesitatea folosirii — în afara minereurilor din zăcămintele actuale — a diverselor materii prime încă nevalorificate.

În Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. sînt trasate sarcini precise în legătură cu intensificarea muncii de prospectare a unor noi rezerve de materii prime.

Pe linia directivelor partidului privind creşterea însemnată a producţiei de metale neferoase şi însuşirea unei tehnologii moderne de mare randament în industria cuprului, zincului, plumbului şi a altor metale neferoase, se situează şi exploatarea şi valorificarea unor zăcăminte de minereuri complexe fin concrescute şi a cenuşilor de pirită rezultate din fabricarea acidului sulfuric.

În vederea valorificării complexe a unor asemenea tipuri de minereuri a fost studiată prelucrarea unui concentrat colectiv obţinut prin prepararea minereului, fără depresarea piritei.

Compoziţia chimică procentuală a acestui concentrat este :

S	40 ;	Zn	2,1 ;
Fe	43 ;	SiO_2	6 ;
Cu	1,3 ;	As	0,25 ;
Pb	1,4 ;	Sb	0,4.

Finetea de măcinare a concentratului este de peste 80 % sub sita de 0,074 mm.

Concentrate similare din punct de vedere chimic se valorifică pe de o parte pentru sulf, respectiv acid sulfuric, iar pe de altă parte ca minereu de fier, recuperîndu-se în prealabil metalele neferoase disperse şi metalele preţioase. Procedeul clasic utilizat pe scară industrială în scopul obţinerii de materii prime pentru siderurgie constă, în linii mari, din următoarele faze :

— Prăjirea oxidantă a concentratelor cu valorificarea gazelor sulfuroase rezultate la acid sulfuric.

— Prăjirea clorurantă a cenuşii de pirită, în vederea trecerii metalelor neferoase în combinaţii solubile.

— Extracţia metalelor neferoase prin leşiere.

Ca produse finite se obţin : acid sulfuric, cement de cupru, sulfat de sodiu decahidrat, oxid de zinc, plumb, eventual cobalt şi nichel, aur şi argint.

Avînd în vedere că în comparaţie cu concentratele de pirită prelucrate în alte părţi concentratele de tipul celor de mai sus au un conţinut mai ridicat de plumb şi zinc (1,8 % Pb, 3,5 % Zn), precum şi o granulaţie mult mai fină, s-a pus problema studierii posibilităţilor de adaptare la aceste concentrate a unei tehnologii cunoscute. În consecinţă, au fost efectuate o serie de lucrări de laborator şi în instalaţii experimentale.

Ţinînd seamă de finetea de măcinare avansată a concentratelor, una dintre problemele care trebuiau lămurite în cadrul lucrărilor a fost felul leşierii care urmează să fie aplicată, şi anume :

— extracţie prin percolare pe material ca atare (aşa cum rezultă din cuptor, după prăjirea clorurantă) ;

— percolare prin material peletizat ;

— extracţie prin agitare.

În acest scop, materialul a fost prăjit oxidant şi clorurant. Pentru a stabili influenţa asupra granulaţiei cenuşii rezultate, prăjirea oxidantă a fost efectuată în două variante, şi anume în pat fluidizat şi în cuptor polietajat cu deservire manuală, folosindu-se în acest scop utilaje existente.

Parametrii de funcţionare a cuptorului în pat fluidizat ($S = 0{,}1\ m^2$) au fost :

temperatura în strat, °C :	720—780 ;
temperatura gazelor la ieşire, °C ;	300—350 ;
debitul de alimentare cu pirită, kg/h :	40 ;
debitul de aer, Nm^3/h :	130—150 ;
compoziţia gazelor, % vol. :	8,2—11 SO_2+SO_3 ; 5,8—7,5 O_2 ;
praf în gaze, g/Nm^3 :	60.

În cuptorul polietajat s-au realizat, cu acelaşi material, următorii parametri :

temperatura, pe etaje, °C						
I	II	III	IV	V	VI	
680—720	680—700	660—700	580—650	560—650	410—480 ;	
debitul de alimentare, kg/h :						70 ;
compoziţia gazelor, % vol. :					6,8—8,2	SO_2+SO_3 ; 8—9 O_2.

Compoziţia chimică medie procentuală a cenuşilor rezultate a fost următoarea :

	S	Fe	Cu	Zn	Pb
Pat fluidizat	4,2	53,4	1,6	3,63	1,65
Cuptor polietajat	5,4	52,5	1,7	3,70	1,65

Compoziţia granulometrică a fost :

Pat fluidizat	41 % sub sita de 0,074 mm
Cuptor polietajat	28 % sub sita de 0,074 mm

Cenuşile de pirită au fost prăjite clorurant, în cuptorul polietajat cu deservire manuală. Amestecul s-a realizat cu 10 — 12% NaCl trecută prin sita de 0,5 mm, fără adaos de pirită crudă, avînd în vedere că cenuşile, aşa cum au rezultat din prăjire, aveau un conţinut suficient de sulf. S-a urmărit solubilizarea cuprului.

Parametrii de funcţionare a cuptorului au fost următorii :

temperatura, pe etaje, °C :

I	II	III	IV	V	VI
450—500	500—580	500—560	460—500	400—480	280—380 ;

debitul de alimentare cu şarjă, kg/h : 50—70 ;

timpul de retenţie, min : 270—360 ;

compoziţia gazelor, % vol. : 2,4—4 gaze acide ; 11—16 O_2 ;

randamentul de solubilizare a cuprului, % : 90—95.

Analiza granulometrică a materialului prăjit clorurant a indicat datele din tabela 1.

Tabela 1

Sita, mm	+0,5	+0,1	+0,075	+0,06	−0,06
Materialul :					
Cenuşă prăjită oxidant în pat fluidizat	25,6	38,0	10,3	9,86	16,24
Cenuşă prăjită oxidant în cuptor polietajat	44	44,4	6,4	2	3,6

Materialul prăjit a fost supus extracţiei în cele trei moduri enunţate.

a) Percolarea materialului nepeletizat

Primele încercări de percolare efectuate în anii trecuţi pe un material prăjit au dus la rezultate negative. S-au realizat viteze de percolare foarte mici (de exemplu, la o înălţime de strat de 0,5 m, viteza a scăzut rapid de la 8 la 1 cm/h) ; în afară de aceasta, se creau canale preferenţiale (în special lîngă pereţi), iar cenuşa nu se extrăgea în mod egal. Materialul se tasa şi forma un fel de ciment, pe care soluţia îl străbătea foarte greu sau de loc.

Încercările de percolare s-au reluat cu material prăjit, în condiţiile arătate, în percolatoare de laborator cu următoarele caracteristici : diametrul = 90 mm, H_{strat} — 1 000 mm. Rezultatele obţinute au fost satisfăcătoare, materialul prelucrat pretîndu-se în condiţii bune la percolare. Parametrii obţinuţi sînt arătaţi în tabela 2.

Tabela 2

Denumirea materialului	Material prăjit oxidant în pat fluidizat şi prăjit clorurant în cuptor polietajat	Material prăjit oxidant şi clorurant în cuptor polietajat
Parametri :		
Viteză de percolare, $l/m^2/h$	120	180
Viteză de trecere prin strat, cm/h	14	18—20
Cu soluţie în materialul iniţial, %	1,32	1,42
Cu soluţie în reziduu, %	0,016	0,02
Timp total de extracţie, h	24	22
$S : L$ (soluţie sulfurică pînă la epuizare în cupru)	1 : 2	1 : 2
Randament de extracţie a cuprului în soluţie, %	97	98
Concentraţie în cupru a soluţiei $S : L$ = 1 : 1 (fără recirculare), g/l	12,5	13,2
Concentraţia în cupru a soluţiei $S : L$ = 1 : 1 (cu recirculare), g/l	23	26

b) Percolarea materialului peletizat

S-au efectuat peletizări cu material înainte şi după prăjirea clorurantă. Lianţii încercaţi au fost : leşie lignosulfitică, lapte de var, silicat de sodiu, melasă, bentonită şi zgură de la distilarea zincului.

Peletizarea materialului după prăjirea clorurantă nu dă rezultate ; peletele se desfac uşor în soluţie şi coloana se colmatează. De asemenea, porozitatea fiind mică, soluţia nu pătrunde în interiorul peletelor.

Rezultate optime s-au obţinut cu material peletizat înainte de prăjirea clorurantă, folosindu-se ca liant bentonita. Şarja constă într-un amestec de cenuşă rezultată după prăjirea oxidantă, cu adaos de 1—2% bentonită măcinată sub 0,1 mm şi 10% NaCl, peletizarea făcîndu-se cu 20% apă. Peletele prăjite clorurant au avut următoarele caracteristici :

compoziţia granulometrică

mm	+2	+0,5	+0,075	−0,075
%	44—45	12—19	20—26	10—18 ;

porozitatea, % : 35,5 ;

rezistenţa

la compresiune, kg/cm^2 : 15—20 ;

la şocuri repetate :

rezistă la un număr mai mare de 30 de şocuri ;

la căderea de la înălţimea de 1,5 m .

S-a lucrat cu aceleaşi percolatoare şi cu aceeaşi înălţime de strat a materialului în

percolator ca şi în cazul percolării materialului nepeletizat.

Avînd în vedere că porozitatea peletelor era mare şi apropiată de cea a stratului ($P_{iniţială\ strat}$ 47% ; $P_{finală\ strat}$ 29%) s-a realizat o extracţie uniformă a cuprului conţinut.

Vitezele de percolare la curgere liberă erau mai mari de 300 l/m²/h, astfel încît pentru a obţine soluţii de cupru de concentraţii economice a fost necesară reglarea vitezei de percolare cu ajutorul robinetului de scurgere.

Vitezele de percolare nu au fost influenţate de timpul de menţinere a peletelor în soluţie, astfel încît chiar după 78 ore vitezele reprezentau ~ 90% din vitezele iniţiale. Materialul percolat cuprindea ~ 50% pelete < 0,1 mm. Concentraţia soluţiilor obţinute a variat în funcţie de viteza de percolare realizată, şi anume: la 100 l/m²/h: 16—17 g/l Cu; la 250 l/m²/h: 6 g/l Cu; s-a lucrat fără recircularea soluţiei, la un raport $L : S = 2 : 1$.

Conţinutul final de cupru al peletelor leşiate a variat în jurul valorii de 0,02%.

c) Agitarea materialului

Avînd în vedere rezultatele negative ale primelor încercări de percolare, s-a hotărît să se experimenteze pentru acest tip de minereu extracţia prin agitare. Condiţia impusă a fost ca la extracţia prin agitare să se realizeze o concentraţie de cupru a soluţiilor apropiată de cea obţinută prin percolare (25 g/l Cu), prin recircularea soluţiilor, deci utilizarea unor raporturi $S : L$ minime.

Calculul a arătat că din extracţia cu soluţie sulfurică a unei şarje la un raport $S : L = 1:2$ (extracţie în patru trepte, în contracurent) rezultă soluţii de 15 g/l Cu. Pentru obţinerea de soluţii cu peste 20 g/l Cu s-a preconizat spălarea în contracurent a două şarje proaspete, cu aceeaşi soluţie.

Din calculul solubilităţilor rezultă că în acest caz ar trebui să se obţină soluţii cu o concentraţie de ~ 22 g/l Cu.

Ciclul de extracţie pentru fiecare probă a constat din trei agitări şi decantări consecutive în acelaşi vas şi o a patra agitare urmată de filtrare. S-au stabilit următorii parametri de funcţionare:

şarjele de cenuşă, kg:				125 ;
timpul de agitare optim, h:				0,5 ;
viteza de decantare la densităţi diferite, cm/min:				
d	1,04	1,1	1,25	1,35
v	2	1,4	0,8	0,3 ;
viteza de filtrare, kg material/m²/h:				600—750 ;
randament extracţie cupru, %:				95—98 ;
cupru solubil în reziduu, %;				0,02 ;
concentraţia soluţiei finite, g/l Cu:				18—20 ;
presiunea aerului comprimat la agitare, at				1—1,5 ;
presiunea aerului comprimat la repulpare, at				2,5—3.

Pentru a obţine soluţii cu concentraţie în cupru mai mare de 20 g/l s-a încercat concentrarea lor prin trecerea peste trei şarje proaspete, micşorîndu-se în acelaşi timp şi raportul $S : L$ la 1 : 1,6. Reducerea raportului $S : L$ provoacă dificultăţi în special la repulparea materialului, care se face foarte greu. S-a constatat că nu se realizează nici concentraţia dorită; dimpotrivă, soluţiile — după ce ating un maxim de 20 — 22 g/l, în loc să se concentreze la trecerea peste o şarjă proaspătă, cu toată creşterea densităţii — pierd cuprul în proporţie de pînă la 13%.

Adăugarea de acid la soluţiile intermediare (înainte de ultima treaptă de spălare) nu ameliorează rezultatele. Acest fapt se explică prin îmbogăţirea soluţiei în celelalte săruri solubile din cenuşi — şi în special în sodiu, care produce în primul rînd desalifierea cuprului, iar apoi a zincului. Aceluiaşi fenomen i se datoreşte faptul că, şi la spălarea a două şarje proaspete cu aceeaşi soluţie, creşterea concentraţiei soluţiei la ultimele spălări este mai mică faţă de cea calculată (18—20 g/l Cu faţă de 22 g/l Cu calculat).

Concluzii

Pe parcursul celor două prăjiri (oxidantă şi clorurantă) s-a constatat o aglomerare a materialului (în special în cazul cînd ambele prăjiri au fost efectuate pe cuptor polietajat), ceea ce constituie o bază pentru operaţiile ulterioare de extracţie.

În cazul realizării constante a unor granulaţii similare celor indicate (în timpul prăjirilor), problema extracţiei prin percolare nu prezintă dificultăţi. Pentru materialele cu granulaţie mai fină (eventual şi prafuri volatile) se recomandă, ca element tehnologic nou, peletizarea înainte de prăjirea clorurantă. Această operaţie permite realizarea unei bune extracţii prin percolare şi creează premisele realizării unei prăjiri clorurante în pat fluidizat.

Extracţia prin agitare în încercările efectuate a dat rezultate bune din punct de vedere tehnologic. Timpul de extracţie a fost simţitor redus, iar volumul de soluţii manevrate este cel mult egal cu volumul soluţiilor din tehnologia clasică cu percolare. Rămîne însă ca verificările industriale, pe utilaje adecvate, şi un calcul tehnico-economic să hotărască rentabilitatea metodei.

METODE NOI DE CAPTARE A PRAFURILOR ÎN METALURGIA NEFEROASĂ

Ing. Aviga Tutelea şi ing. Viorica Mercea

Metalurgia neferoasă are ca specific utilizarea unor procedee prin care materia primă — minereuri şi concentrate — este supusă unor tratamente la temperaturi ridicate, la care are loc o antrenare intensă de praf şi vapori metalici în gazele care rezultă. De aceea, pentru această ramură a tehnologiei metalurgice, problema evacuării gazelor tehnologice şi a separării prafurilor din gaze prezintă un interes deosebit.

Captarea prafurilor antrenate mecanic sau rezultate în urma condensării vaporilor metalici în procesele pirometalurgice de prelucrare a minereurilor, concentratelor şi subproduselor metalurgice prezintă două aspecte :

— *Aspectul igienico-sanitar* — de purificare a atmosferei viciate de gaze cu prafuri din interiorul şi din împrejurimile uzinelor, care periclitează atît sănătatea oamenilor cît şi dezvoltarea vegetaţiei înconjurătoare.

— *Aspectul economic* — de recuperare a metalelor din compoziţia prafurilor.

Pe parcursul oricărui proces metalurgic se obţin gaze tehnologice diferite din punct de vedere al compoziţiei (în funcţie de agregatul în care au luat naştere), cu conţinut variabil în componenţi gazoşi şi solizi. De asemenea, particulele solide pot prezenta o gamă de dimensiuni, începînd cu valori mai mici de un micron şi pînă la zeci şi sute de microni. Din această cauză, desprăfuirea acestor gaze trebuie să aibă loc într-un sistem de captare care să includă atît captarea substanţelor gazoase — în cazul în care acestea prezintă interes economic — cît şi a diverselor fracţiuni ale prafurilor. Reiese deci că pentru a realiza un sistem complex de captare a prafului, care să permită purificarea maximă a gazelor şi valorificarea prafului conţinut, este necesară includerea în sistem a unor aparate de captare, atît a fracţiunilor grobe ale prafului, cît şi a celor fine. În prezent, în industrie sînt cunoscute desprăfuitoare care se împart în două grupe mari criteriul de împărţire fiind în primul rînd dimensiunile particulelor captate :

1. Aparate pentru desprăfuirea grobă a gazelor.

2. Aparate pentru desprăfuirea fină a gazelor.

În tabela 1 [1] este prezentată o clasificare a aparatelor pentru captarea prafurilor în funcţie de dimensiunile particulelor de praf şi de concentraţia acestora în gaze. Din datele menţionate reiese că pentru purificarea grobă a gazelor tehnologice de particule cu dimensiuni mai mari de 1 micron (1 — 100 microni) pot fi folosite :

1. *În cazul concentraţiilor mici de praf* (0,000001—1 mg/m³ gaze) :
   — filtrele din ţesături ;
   — filtrele dese ;
   — separatoarele cu şoc.

2. *În cazul concentraţiilor mari de praf* (1—10 000 mg/m³ gaze) :
   — separatoarele umede ;
   — cicloanele (multicicloanele) ;
   — camerele de praf.

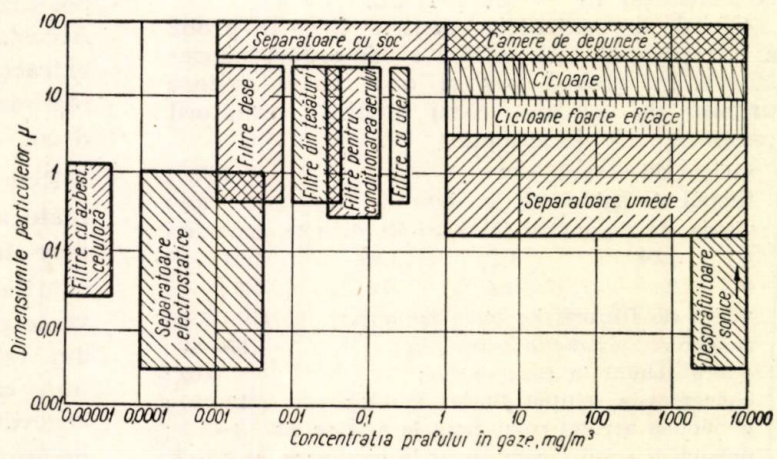
Pentru purificarea fină a gazelor de particule mai mici de 1 micron se pot utiliza :

1. *În cazul concentraţiilor mici de praf :*
   — filtrele cu azbest (sau celuloză) ;
   — separatoarele electrostatice ;
   — filtrele din ţesături.

2. *În cazul concentraţiilor mari de praf :*
   — separatoarele umede ;
   — desprăfuitoarele sonice.

Alegerea desprăfuitorului optim pentru fiecare stadiu al procesului captării prafurilor poate fi făcută numai după cunoaşterea detaliată a caracteristicilor fiecărui tip existent şi compararea acestora. Aparatele clasice de desprăfuire — separatoarele electrostatice, filtrele cu ţesături, cicloanele etc. — fiind suficient cunoscute, în acest articol vor fi prezentate în linii mari trei tipuri noi de separatoare de praf, care prezintă interes pentru metalurgia neferoasă. Aceste trei tipuri sînt : multicicloanele, desprăfuitoarele rapide şi desprăfuitoarele sonice.

Tabela 1



Multicicloanele (aparate de desprăfuire grobă a gazelor)

Multicicloanele — bateriile de cicloane cu diametrul cuprins între 40 şi 250 mm — au apărut ca fiind necesare în cazul prelucrării unor cantităţi mai mari de gaze, deoarece datele experimentale au arătat că :

— cicloanele nu trebuie să aibă diametrul exterior mai mare de 800—1 000 mm, în caz contrar înrăutăţindu-se randamentul de captare a prafului ;

— grupele de cicloane au o productivitate limitată, numărul cicloanelor în grupă fiind limitat din considerente constructive.

Fiecare element al unui multiciclon se deosebeşte de un ciclon obişnuit de acelaşi diametru prin aceea că mişcarea de învîrtire imprimată gazelor se datoreşte existenţei în fiecare element a unui dispozitiv de dirijare a gazelor şi nu introducerii tangenţiale a acestora, caracteristică cicloanelor ; dispozitivul poate avea forma unui şurub sau a unei rozete. Din această cauză, la productivitate egală, dimensiunile multiciclonului sînt mult mai mici decît ale unui grup de cicloane.

Dispozitivul de dirijare a gazelor este aşezat în spaţiul inelar dintre peretele exterior al părţii cilindrice a elementului ciclon şi peretele tubului de ieşire a gazelor. Elementele multicicloanelor cu dispozitiv de dirijare a gazelor sub formă de rozetă au un randament de captare a prafului mai ridicat decît cele cu şurub ; primele sînt însă mai sensibile la înfundarea cu praf depus. Schema multiciclonului este reprezentată în figura 1.

Multicicloanele — ca şi cicloanele — fiind aparate de desprăfuire grobă, pot fi folosite la purificarea gazelor metalurgiei neferoase, pentru separarea prafului cu dimensiuni mari (în special antrenări de substanţe solide) de prafurile rezultate din volatilizare ; astfel se micşorează sarcina desprăfuitorului fin care urmează multiciclonului.

Temperatura minimă a gazelor purificate în multiciclon trebuie să fie de 400°C. În cazul unor temperaturi mai scăzute este necesar ca acestea să întreacă totuşi cu 20 — 25°C punctul de rouă al vaporilor.

Alegerea multicicloanelor sau a cicloanelor pentru desprăfuirea grobă a gazelor într-un proces dat trebuie să ţină seamă de următorii factori :

1. Instalaţia de cicloane necesită un consum de metal mai mic decît al multicicloanelor la aceeaşi productivitate. Astfel, pentru purificarea a 1 000 m^3 gaze sînt necesare 100 — 150 kg metal pentru cicloane de tip NIIOGAZ (sovietice) şi 200 — 250 kg metal pentru multicicloanele BT (sovietice).

2. Cicloanele sînt mai simple în construcţie decît multicicloanele, nu necesită o precizie atît de mare la montare — factor esenţial pentru funcţionarea normală a multicicloanelor — sînt mai sigure în exploatare, permit purificarea gazelor cu un grad mai înalt de prăfuire şi în acelaşi timp cu un grad mai înaintat de aglutinare.

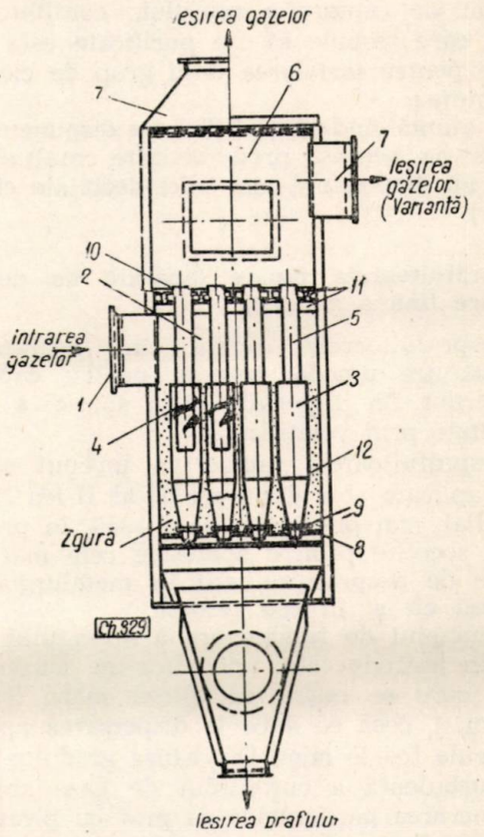


Fig. 1. Multiciclon (vedere generală) :
1 — ştuţul de intrare a gazelor ; *2* — camera de distribuire a gazelor ; *3* — elementele multiciclonului ; *4* — dispozitiv de dirijare a gazelor ; *5* — cep de evacuare a gazelor ; *6* — camera de gaze ; *7* — ştuţul de evacuare a gazelor ; *8* — reţea de sprijinire inferioară ; *9* — flanşe ; *10* — flanşe patrate ; *11* — reţeaua de sprijinire superioară ; *12* — umplutură de zgură.

3. Cicloanele moderne au acelaşi grad de captare a prafurilor ca şi multicicloanele (tabela 2) [2].

Tabela 2

VALORILE APROXIMATIVE ALE RANDAMENTULUI DE CAPTARE A DIFERITELOR FRACŢII ALE PRAFULUI ÎN CICLOANE ŞI MULTICICLOANE

Ciclon sau element-ciclon	Diametrul, mm	Randamentul de captare, %, la un diametru convenţional al particulelor de praf, microni		
		5	10	15
	800	50	85	97,5
	600	55	87	98,0
TN-15	400	69	89	98,5
	200	77	93	99,0
	100	83	95	99,5
TN-15i	800	40	81	97,0
	200	70	91	99,0
TN-24	1000	30	70	96,0
	500	41	79	97,0
TN-11	800	65	90	98,0
	100	86	97	99,8
Elementul ciclon cu şurub (multiciclon)	250	63	78	91,0
Elementul ciclon cu rozetă (multiciclon)	250	72	84	93,0
	150	78	88	95,0
	100	82	91	96,0

Folosirea multicicloanelor este rațională în următoarele cazuri :

a) atunci cînd, fiind necesar un randament ridicat de captare a prafului, cantitatea de gaze care trebuie să fie purificate este prea mare pentru instalarea unui grup de cicloane obișnuite ;

b) atunci cînd spațiul de care dispunem este redus (la aceeași productivitate, multicicloanele au dimensiuni mai mici decît ale cicloanelor).

Desprăfuitoarele rapide (aparate de desprăfuire fină a gazelor)

Desprăfuitoarele rapide sînt aparate de desprăfuire umedă, folosite pentru captarea prafurilor fin dispersate și în special a celor rezultate prin volatilizare.

Desprăfuitoarele rapide au început să fie larg aplicate abia după cel de-al II-lea război mondial, mai precis din anul 1950, în prezent fiind socotite printre aparatele cele mai moderne de desprăfuire, atît în metalurgia neferoasă cît și în cea feroasă.

Principiul de funcționare a aparatului constă în introducerea apei într-un curent de gaze care se mișcă cu viteză mare (80 — 100 m/s), ceea ce duce la dispersarea apei în particule foarte mici. Din cauza gradului înalt de turbulență a curentului de gaze are loc aglomerarea particulelor de praf cu picăturile de apă. Prin aglomerare, particulele de praf își măresc într-atît dimensiunile, încît pot fi complet captate de un ciclon umed obișnuit.

Aparatul în care are loc procesul de ciocnire a picăturilor de praf cu cele de apă este un pulverizator de tipul tubului Venturi, cu unghiul de deschidere al confuzorului de 20—25° și al difuzorului de 6—7°. Pulverizatorul rapid este reprezentat în figura 2. Apa poate fi introdusă în aparat atît în pereții confuzorului, cît și în gîtuitura pulverizatorului rapid.

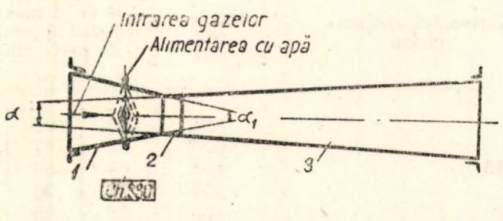


Fig. 2. Schema pulverizatorului rapid : *1* — confuzor ; *2* — gîtuitură ; *3* — difuzor.

O instalație de desprăfuire rapidă constă într-un pulverizator rapid și un ciclon umed, care are rolul de a capta particulele de praf mărite. Deoarece practica exploatării desprăfuitoarelor rapide arată că în cazul purificării gazelor care conțin prafuri volatile de plumb și zinc este bine ca acestea să fie cît mai mult răcite și saturate în vapori de apă încă înainte de intrarea în pulverizatorul rapid, se instalează în acest scop înaintea pulverizatorului un scruber fără umplutură. În figura 3 este înfățișată o instalație de desprăfuire rapidă.

În literatura de specialitate [2] există indicația că în locul ciclonului umed, după pulverizatorul rapid, se poate instala un filtru electric umed. În acest caz se obține un grad de desprăfuire mai înaintat, iar rezistența hidraulică a desprăfuitoarelor rapide poate fi întrucîtva micșorată. De asemenea, filtrele electrice pot lucra în acest caz cu viteze ale gazelor de 1,5— 2 ori mai mari decît în absența pulverizatoarelor rapide.

Instalațiile de desprăfuire rapidă pot fi folosite pentru debite de gaze cuprinse între 1 000 și 180 000 Nm^3/h. Rezistența lor hidraulică poate varia între 300 și 700 mm C.A. În mod obișnuit, în instalațiile industriale și experimental-industriale, rezistența hidraulică (căderea de presiune în aparat) este de 400 — 500 mm C.A.

Calitățile și avantajele desprăfuitoarelor rapide față de alte tipuri de desprăfuitoare sînt următoarele :

1. Desprăfuitoarele rapide sînt aparate de înaltă eficacitate pentru captarea prafurilor fin dispersate de metale neferoase.

2. Instalația de desprăfuire rapidă este simplă din punct de vedere constructiv, compactă și are dimensiuni reduse. Ea poate fi confecționată cu mijloacele proprii ale uzinelor, necesitînd în același timp un spațiu redus. Deservirea instalației este simplă.

3. Cheltuielile capitale sînt mai mici decît în cazul instalării unor filtre-saci sau, în special, a unui filtru electric.

4. Spre deosebire de desprăfuitoarele fine uscate, desprăfuitorul rapid — ca de altfel și celelalte instalații de desprăfuire umedă— permite obținerea în locul prafului uscat a unei pulpe pregătită pentru prelucrarea hidrometalurgică chiar la locul de formare a prafului.

Ca dezavantaje trebuie luate în considerație următoarele :

1. Consumul de energie electrică este ridicat : 5—5,5 kWh/1 000 Nm^3 gaze (datorită rezistenței hidraulice ridicate a pulverizatorului rapid).

2. În cazul desprăfuirii unor gaze agresive, aceste desprăfuitoare devin complicate în execuție, din cauza necesității protejării anticorosive a părților aparaturii expuse acțiunii gazelor.

Instalații industriale de desprăfuire rapidă a gazelor există atît în U.R.S.S. și în unele țări socialiste cît și în unele țări apusene. În metalurgia neferoasă au fost construite aseme-

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

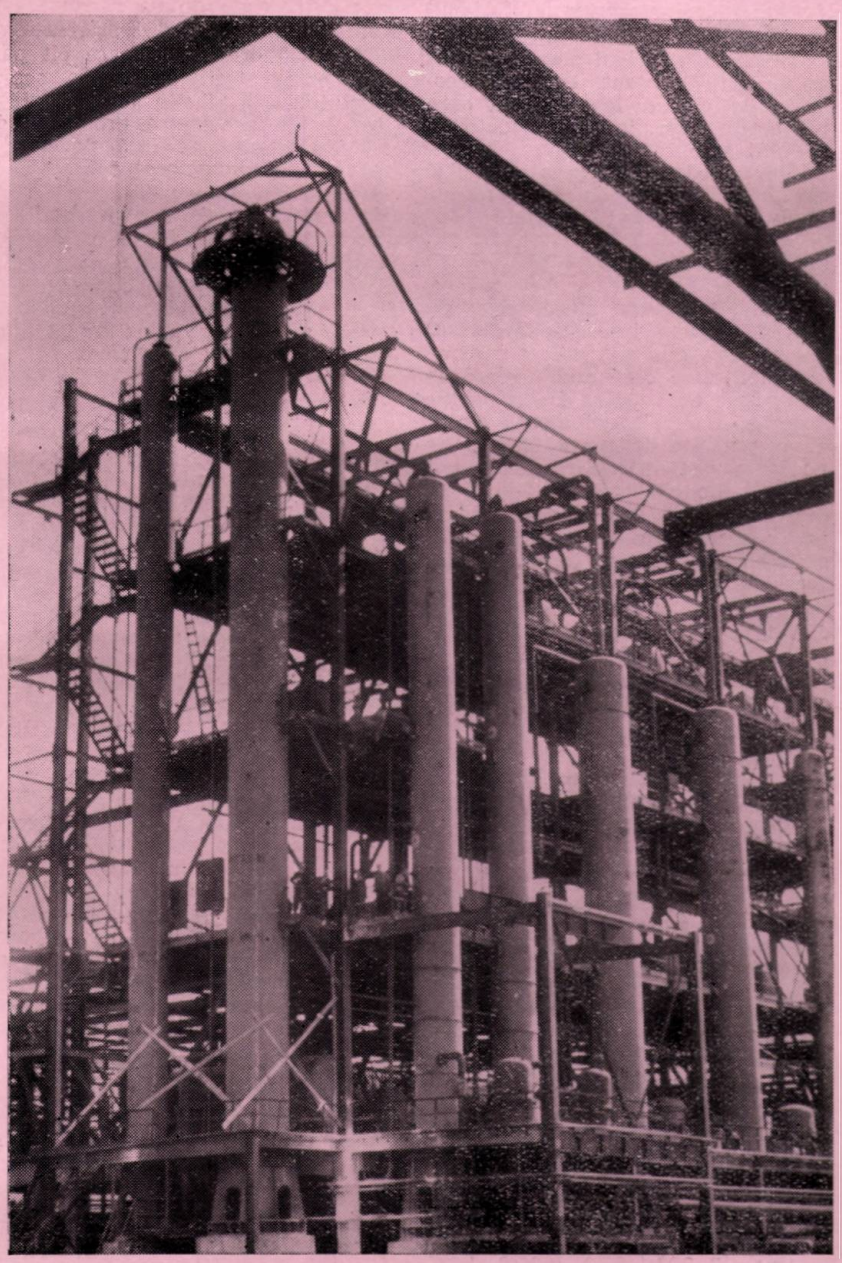
Din leșiile sulfitice neutre rezultate ca deșeuri la fabricarea celulozei se valorifică la nivel industrial, deși încă neeconomic, acidul acetic și acidul formic. Procedeul constă în concentrarea leșiilor pînă la obținerea unei mase cu un conținut în substanțe solide de 40—45%, urmată de acidulare cu acid sulfuric, care pune în libertate cei doi acizi din sărurile lor de sodiu. Din masa de reacție, acizii liberi sînt extrași cu ajutorul metiletilcetonei și, după îndepărtarea acesteia, sînt separați prin distilare azeotropă cu dicloretilenă. Prin noi rectificări se obține acidul acetic glacial de minimum 99,5% și acid formic de 90%. Datorită coroziunii provocate de cei doi acizi, întreaga instalație este construită din oțeluri inoxidabile. Cu toate acestea, au apărut unele dificultăți la coloanele de distilare. Alte greutăți care au trebuit, de asemenea, învinse au apărut la eliminarea colorației produselor finite pentru a avea aspectul similar celor fabricate prin sinteză, și din acest punct de vedere pînă în prezent problema s-a rezolvat complet numai pentru acidul acetic.

★

Oxidarea directă a ciclohexanului la ciclohexanonă cu oxigen molecular la temperaturi joase deschide noi posibilități de obținere a fibrelor sintetice în condiții mult mai avantajose decît cele pe care le oferă procedeele folosite pînă acum. În prima etapă de oxidare, ciclohexanul lichid, amestecat cu naftenat de cobalt drept catalizator, este oxidat cu aer la presiunea de aproximativ 25 at, pînă ce ~ 8-10% din ciclohexan este oxidat. Temperatura optimă de 125—130°C se realizează prin recircularea ciclohexanului printr-un schimbător de căldură. Amestecul de ciclohexanol-ciclohexanonă rezultat din această etapă de oxidare este separat de ciclohexanul nereacționat, prin distilare, acesta din urmă fiind reintrodus în circuit. Produsele de oxidare dizolvate în acid acetic sînt supuse unei noi oxidări în prezența unui amestec de acetați de cupru și mangan drept catalizatori. Această oxidare se face tot cu ajutorul aerului ; ea durează ~ 6 ore la temperatura de 80—85°C și la presiunea de 7 at, formîndu-se acid adipic. Cînd reacția este terminată, acidul adipic brut este descărcat din oxidator într-un vas de cristalizare, de unde este scos și separat prin centrifugare. Acidul adipic brut de pe centrifugă este purificat prin redizolvare în acid acetic, recristalizare, centrifugare și uscare.

★

Glicerina, fabricată de multe decenii prin recuperare din apele reziduale din industria săpunului și, în ultimii ani, prin sinteză de industria petrochimică, și-a găsit în anul acesta o a treia bază de materii prime, melasa. Printr-un nou procedeu, pentru care instalația industrială este în curs de construcție, se realizează o glicerină calitativ corespunzătoare pentru nitrări, iar prețul de cost este comparabil cu cel al glicerinei fabricate prin celelalte procedee. Detalii în legătură cu acest procedeu nu sînt încă cunoscute ; principiul metodei constă într-o fază



Un aspect al Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești.

de reducere a melasei la sorbită şi manită, la temperaturi joase, urmată de o a doua fază de reducere, de această dată la temperaturi înalte, pentru scindarea sorbitei.

★

Pentru problema valorificării acidului clorhidric rezidual care rezultă în toate procesele de clorurare substitutivă din industria de sinteză organică — consumînd practic jumătate din cantitatea de clor folosită în clorurări — a fost găsită în sfîrşit o soluţie economică atît sub aspectul investiţiilor, cît şi sub acela al preţului de cost al clorului obţinut, care este cu ~ 30% mai redus decît cel al clorului fabricat prin electroliză.

Noul procedeu, care constă în oxidarea acidului clorhidric, are loc în fază lichidă, la temperatură joasă şi la presiune atmosferică, folosind ca agent de oxidare un amestec sulfonitric. Procedeul permite, printr-un control atent, evitarea formării de clorură de nitrosil, care poate distruge instalaţia datorită acţiunii sale corosive.

Reacţia de oxidare a acidului clorhidric are loc la temperatura de ~ 15°C conform reacţiei :

$$2HCl+2HNO_3 \rightarrow Cl_2+2NO_2+2H_2O$$

Clorul, împreună cu bioxidul de azot şi cu vaporii de apă amestecaţi din reactor, este trimis la o coloană de fracţionare care funcţionează la o presiune de ~ 6 at. Pe la partea superioară a coloanei distilă clorul cu o puritate de peste 99,5%, iar pe la partea inferioară se separă în fază lichidă bioxidul de azot, care este trimis la o unitate de acid azotic unde este reabsorbit regenerînd acidul azotic ; la rîndul său, acesta este refolosit pentru oxidare.

Amestecul sulfonitric, care este diluat în timpul oxidării acidului clorhidric, datorită apei de reacţie, se elimină pe la partea superioară a oxidatorului de acid clorhidric, odată cu clorul şi bioxidul de azot.

Separarea acizilor poate fi realizată şi prin distilarea lor, acidul sulfuric diluat rămas după eliminarea acidului azotic fiind trimis la o instalaţie de concentrare şi apoi reutilizat.

★

Prin grefarea celulozei cu diverşi compuşi organici se obţin materiale noi, cu proprietăţi foarte interesante, care permit noi utilizări ale acestora în domeniul acoperirilor în industria hîrtiei, a textilelor, a lacurilor şi în industria alimentară. Astfel, se produce la scară industrială etiloza, o celuloză din lemn, purificată şi modificată prin grefarea unei mici cantităţi de oxid de etilenă. Prin această grefare, celuloza îşi modifică proprietăţile în sensul că etiloza, insolubilă în apă, este foarte uşor solubilă în soluţii alcaline, dînd soluţii stabile. O etiloză conţinînd ~ 4% oxid de etilenă grefat se dizolvă într-o soluţie de hidroxid de sodiu pînă la o concentraţie de 12%. Etiloza este solubilă şi în solvenţii uzuali ai celulozei, ca : oxidul de cupru amoniacal, tiocianatul de amoniu, tartratul de fier şi de sodiu etc. Etiloza este insolubilă în aproape toţi solvenţii organici. Din soluţie, etiloza se poate regenera fie prin neutralizare cu soluţii de acizi şi de săruri, ca de exemplu, cu o soluţie conţinînd 10% H_2SO_4 şi 15% Na_2SO_4, fie numai cu soluţii acide. Folosind soluţii acide şi săruri cu caracter deshidratant se obţine un produs cu o densitate mai ridicată şi cu o rezistenţă mecanică mai bună.

★

Pentru sinteza amoniacului a fost pus la punct un nou catalizator, a cărui durată de funcţionare este de aproximativ 13 600 ore, faţă de 300—2 000 ore de utilizare cît permit catalizatorii uzuali. În aceste condiţii, o tonă din noul catalizator poate asigura o producţie de 130 000 t amoniac faţă de 1 000 t amoniac. Catalizatorul a început să fie utilizat industrial într-o uzină de amoniac cu o capacitate zilnică de producţie de 200 t, care foloseşte procedeul Claude. Alte instalaţii care folosesc procedee de fabricare a amoniacului de joasă presiune se pare că au adoptat, de asemenea, noul catalizator.

★

Pe baza unor studii efectuate de Institutul de tehnologie chimică Mendeleev din Moscova s-a ajuns la concluzia că prin introducerea de nuclee aromatice în moleculele poliamidelor se măreşte rezistenţa termică şi duritatea acestor compuşi. Prin condensarea diaminelor aromatice sau a compuşilor din seria diaminodifenilmetanului cu dimetiltereftalat în cantităţi echimoleculare se obţin poliamide, cu greutăţi moleculare între 10 000 şi 14 000, avînd duritate Brinell 17—25 kg/mm² şi punct de topire între 200 şi 500°C. Aceste poliamide sînt insolubile în solvenţii ordinari şi solubile numai în tricrezol şi acid sulfuric. Poliamida cu punctul cel mai ridicat de topire este tereftalatul de polidifenil (500°C). Prezenţa grupelor metilenice între cele fenilice coboară punctul de topire al poliamidei cu 100°C, iar prezenţa grupelor metilenice în molecule aromatice sub formă de lanţuri laterale coboară punctul de topire cu 40—45°C.

★

Profesorii Y. N. Yeromin şi N. I. Kolozev, de la Universitatea din Moscova, au elaborat o nouă metodă pentru obţinerea acetilenei din gazele naturale din bazinul Saratov. Noul procedeu micşorează consumul de energie electrică cu 20—25%, obţinîndu-se în acelaşi timp şi randamente mai bune în acetilenă, prin preîncălzirea gazului metan la 800—900°C înainte de a fi supus cracării electrice. Uzina de alcool etilic sintetic de la Saratov va aplica acest procedeu pentru fabricarea acetilenei pe scară industrială.

★

O instalaţie modernă pentru fabricarea sulfatului de aluminiu din bauxită, printr-un procedeu discontinuu, a fost pusă în funcţiune anul trecut. Întreaga instalaţie este adăpostită într-o singură hală împărţită în trei secţii : una pentru pregătirea bauxitei, a doua pentru atacul acesteia cu acid sulfuric şi a treia pentru concentrarea sulfatului de aluminiu obţinut. Bauxita este măcinată în prealabil şi apoi supusă atacului cu acid sulfuric într-un vas cilindric, vertical, căptuşit cu cărămidă antiacidă, în care se găseşte soluţia de acid sulfuric. Apoi se adaugă abur viu pînă ce temperatura masei atinge 110°C. Pe şarjă, cantitatea de bauxită introdusă este de 19 t. După terminarea reacţiei, controlată după pH, se introduce în vas apă rece pentru răcirea masei la 75°C. Apoi, soluţia de sulfat de aluminiu este trimisă, cu ajutorul pompelor, în nişte rezervoare de lemn de unde trece direct la filtrare sau este mai întîi decantată şi apoi filtrată pe un filtru rotativ. Înaintea filtrării fiecărei şarje, pentru asigurarea unui filtrat limpede, se trece pe filtru un strat subţire de diatomită. După filtrarea soluţiei de sulfat de aluminiu, stratul depus este spălat cu apă caldă, care este folosit apoi la o nouă şarjă de fabricaţie.

Soluţia de sulfat de aluminiu obţinută limpede de la filtrare, conţinînd 8,3% Al_2O_3, este depozitată într-un rezervor de lemn, de unde se livrează ca atare la consumatori sau se supune concentrării. Concentrarea soluţiei de sulfat de aluminiu este efectuată în evaporatoare confecţionate din oleţ, căptuşite cu cărămizi şi prevăzute cu serpentine pentru încălzirea cu abur. Cantitatea de soluţie care se introduce pe şarjă în evaporator este de 15 000 l, durata unei şarje fiind de 4 ore. Soluţia de sulfat de aluminiu se evaporă pînă la o concentraţie de 17% Al_2O_3 şi se scurge apoi fierbinte pe nişte platforme pe care, prin răcire, se solidifică, sub forma unei cruste. În aceste condiţii, pe şarjă se obţin aproximativ 10 t sulfat de aluminiu solid. După răcire, pe deasupra platformei, un vagonet prevăzut cu dispozitiv frontal de încărcare, sparge stratul de sulfat de aluminiu şi îl transportă la un concasor. După măcinare, sulfatul de aluminiu este depozitat într-un buncăr unde este lăsat să se matureze 24 ore pentru a-şi modifica structura cristalină. După maturare, sulfatul de aluminiu este supus unei măcinări şi sortări la fineţea dorită.

Tabela 3

INDICII TEHNICI AI INSTALAȚIILOR DE DESPRĂFUIRE RAPIDĂ

Instalația existentă	Materialul captat	Dimensiunile particulelor captate, microni	Prăfuirea inițială a gazelor, g/Nm³	Prăfuirea finală a gazelor, g/Nm³	Randament total de captare praf, %	Consumul de apă de recirculație în pulverizator l/Nm³	Consumul de apă de recirculație în scruber, l/Nm³	Consumul de energie electrică, kWh/1000 Nm³ gaze	Rezistența hidraulică a pulverizatorului, mm C.A.	Observații
Date generale privind purificarea gazelor de la cuptoare cu cuvă pentru topirea Pb [2]	Compuși ai Pb și Zn	0,4—1	4,9	0,163	96,5	0,7	1,2	5,2	400	
Instalație pentru purificarea gazelor de la cuptoarele verticale de topire a Pb. Uzina din Cimkent, productivitatea 150 000 m³/h [4]	Compuși ai Pb și Zn	0,4—1	5—10 5—12	0,2—0,25 0,4—0,7	95—97 88—92	0,6—0,8 —	—	5,2 —	400—500 Rezistența hidraulică totală a instalației 600	Hala mare Hala mică (lucrează fără răcire preliminară a gazelor
Cuptor pentru topirea Pb [5]	Compuși ai Pb și Zn	0,—1	4,54—13,5	2,227—0,68	95	—	—	—	—	
Cuptor cu vatră pentru Pb [5]	Compuși ai Pb	0,1—0,8	2,95	0,272	91	—	—	—	—	
Cuptor vertical pentru Pb secundar [5]	Compuși ai Pb	—	2,5	0,144—0,46	88	—	—	—	—	
Cuptor cu vatră pentru topirea Sb (uzina „Frunze"-U.R.S.S.) [6]	Compuși ai Sb	—	8,65	1,48	82,8	0,1—0,2	—	5,55	—	Se lucrează cu viteze scăzute ale gazului în pulverizator rapid
Instalație experimentală pentru purificarea gazelor cuptorului Wälz (uzina „Electroțink"-U.R.S.S.) [3]	Compuși ai Zn și Pb	1,0—1,8	—	0,033 0,005	99,80 99,98	—	—	—	300 500	

nea instalații care funcționează pentru purificarea gazelor provenite din următoarele agregate:

— cuptoare verticale pentru topirea plumbului;

— cuptoare cu cuvă pentru topirea plumbului secundar;

— cuptoare cu vatră pentru topirea stibiului.

A fost construită de asemenea, o instalație experimentală — industrială pentru captarea prafului din gazele cuptoarelor Wälz, la uzina „Electroțink" — U.R.S.S. [3].

În tabela 3 sînt prezentați indicii tehnici ai unor instalații de desprăfuire rapidă.

Desprăfuirea acustică (metodă de desprăfuire fină a gazelor)

Principiul metodei acustice de purificare a gazelor constă în mărirea particulelor fine, prezente în gaze, sub acțiunea unui cîmp acustic. Datorită unor vibrații sonore, create de o sursă de energie acustică, se mărește numărul ciocnirilor dintre particule, ajungîndu-se la aglomerarea particulelor în suspensie. Ca rezultat al măririi dimensiunilor particulelor devine posibilă captarea lor într-un aparat de desprăfuire obișnuit, de exemplu într-un ciclon.

Problema cea mai importantă ridicată de această metodă este găsirea unei surse de energie acustică cu randament ridicat de transformare a unei forme de energie în energie acustică.

În acest sens s-au dovedit interesante transformatoarele aerodinamice de tip sirenă.

Transformatoarele sonore de tip sirenă prezintă însușirea transmiterii mai bune a energiei acustice în mediul gazos față de celelalte tipuri de transformatoare (piezoelectrice, cu magnetostricțiune etc.), avînd comparativ un randament acustic mai ridicat. De asemenea, aceste tipuri de aparate prezintă posibilități mai mari în ceea ce privește puterea acustică radiată.

În literatura de specialitate există indicații diferite în ceea ce privește gama de frecvențe care pot fi folosite pentru purificarea gazelor. Astfel, se indică posibilitatea de a lucra cu frecvențe sonore ($20 \cdot 2 + 10^4$Hz) sau cu frecvențe ultrasonore ($2 \cdot 10^4 - 10^8$Hz), frecvențele optime fiind cuprinse, după unii autori, între 1 000 și 5 000 Hz [8] iar după alții între 5 000 și 50 000 Hz [9]. Intensitatea sonoră este de 0,1 — 0,5 W/cm^2. Schema unei instalații de purificare acustică cuprinde de obicei următoarele aparate :

— sirena sonoră sau un alt generator de sunet ;

— camera de tratare cu sunet (coloana de aglomerare) ;

— desprăfuitorul pentru captarea particulelor aglomerate (de obicei un ciclon).

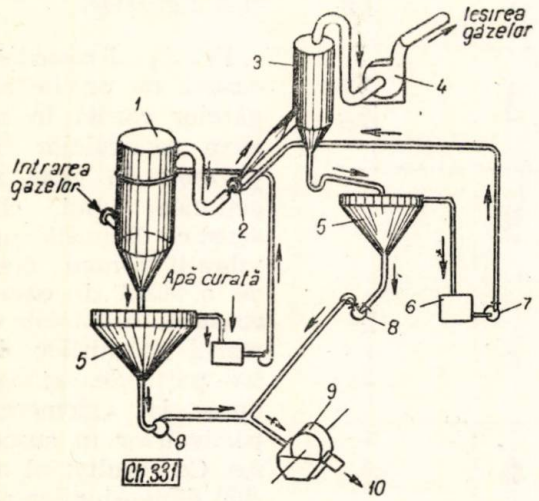


Fig. 3. Instalația desprăfuitorului rapid : *1* — scruber ; *2* — pulverizator rapid ; *3* — ciclon ; *4* — ventilator ; *5* — îngroșătoare ; *6* — rezervoare ; *7* — pompe ; *8* — pompe pentru nămol ; *9* — filtru cu vid ; *10* — turtă.

O astfel de schemă este înfățișată în figura 3.

A fost încercată folosirea unui filtru electric ca desprăfuitor în schema purificării acustice. În acest caz, s-a reușit să se ajungă la o desprăfuire finală a gazelor de 5—10 mg/m^3 gaze, realizîndu-se în același timp mărirea de cîteva ori a capacității instalației.

În continuare sînt prezentați cîțiva indici tehnici ai instalației de desprăfuire acustice :

1. Randamentul de purificare a gazelor variază în funcție de substanțele din compoziția acestora (particule solide sau lichide) și este cuprins între 96 și 99,8%. Randamentul este mai scăzut în cazul în care gazele conțin particule solide, deoarece acestea dau aglomerate mai puțin rezistente decît cele lichide ; aceste aglomerate sînt parțial sfărîmate în camera cu sunet și în ciclon. De aceea, în cazul purificării de prafuri a unor gaze se recomandă introducerea în camera de tratare cu sunet a unui lichid pulverizat în gaze. Același lucru se recomandă și în cazul unei concentrații inițiale mici a prafului (sub 2—5 g/m^3), cînd eficacitatea procesului de aglomerare scade mult.

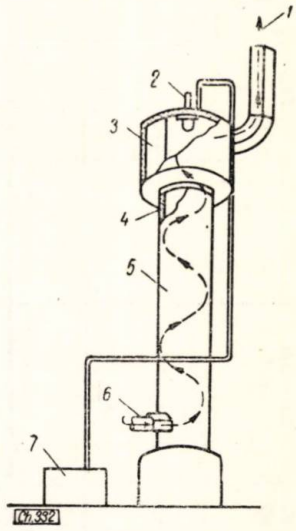


Fig. 4. Schema tip a instalației de desprăfuire acustică a gazelor :

1 — ieșirea în atmosferă ; *2* — generator de sunet ; *3* — ciclon ; *4* — izolația acustică ; *5* — cameră de tratare cu sunet ; *6* — intrarea gazului cu praf ; *7* — compresor.

2. Consumul specific de energie este cuprins între 0,7—2 kW/1 000 m^3 gaze (randamentul sirenei fiind de 40—60% și al compresorului de 60%). La acest consum se mai adaugă 0,5 kWh/1 000 m^3 gaze pentru procesul de depunere a prafului aglomerat în ciclon.

Comparînd consumul specific de energie pentru aplicarea metodei acustice de purificare a gazelor cu cel necesar pentru celelalte metode cunoscute se observă că :

— este mai mic decît la dezintegratoare ;

— este adeseori mai mic decît în cazul desprăfuitoarelor rapide (tuburile Venturi) ;

— este întotdeauna mai mare decît la filtrele electrice și filtrele-saci.

3. Timpul de supunere a particulelor la acțiunea sunetului este de cîteva secunde.

4. Captarea particulelor aglomerate are loc în condiții satisfăcătoare, la viteze ale gazelor la intrarea în ciclon de 10 m/s. Mărirea vitezei peste această limită duce la sfărîmarea de pereții ciclonului a fulgilor formați și la reantrenarea lor sub formă de praf mărunt de către curentul de gaze.

În U.R.S.S. a fost construită o instalație experimentală pentru purificarea acustică a gazelor de prafurile volatile de metale neferoase ; această instalație folosește un nou tip de sirenă (tip Ghințvetmet) [10].

Dintre avantajele metodei de desprăfuire acustică fac parte următoarele:

— prin această metodă pot fi captate particule ale căror dimensiuni minime sînt de 0,01 microni, la o temperatură cuprinsă între 0 şi 800°C.

— instalaţia este simplă din punct de vedere constructiv;

— costul instalaţiei nu este ridicat;

— instalaţia are dimensiuni reduse, comparativ cu filtrele-saci şi cu filtrele electrice;

— investiţiile sînt mici;

— randamentul de purificare este analog celui al filtrelor electrice;

— cheltuielile de întreţinere sînt reduse.

Dezavantajul acestei metode constă în consumul mare de energie electrică: 0,7 — 2 kWh/1 000 m^3 gaze (numai pentru aglomerarea particulelor).

Metoda desprăfuirii acustice este o metodă nouă, care se găseşte deocamdată în stadiu experimental. Aplicarea ei necesită studii multiple pentru determinarea comportării diverselor prafuri la prelucrarea pe această cale.

Metoda acustică poate fi aplicată acolo unde este necesară o purificare avansată a gazelor de prafuri foarte fine. Ea poate fi rentabilă la o valoare mare a prafurilor cu conţinut de metale neferoase şi rare captate din gaze.

Pentru a compara indicii tehnici ai celor trei instalaţii de desprăfuire descrise, cu celelalte tipuri de desprăfuitoare existente este prezentată tabela 4 [11]. Aceasta indică randamentele totale de captare a prafurilor pentru diverse desprăfuitoare şi cheltuielile aproximative pentru construcţie, exploatare, întreţinere şi amortisment.

Datele din tabelă arată că pentru desprăfuirea fină a gazelor pot fi folosite următoarele aparate:

— filtrul electrostatic;

— filtrul-sac;

— desprăfuitorul rapid.

Randamentul de captare pentru aceste aparate este aproximativ de acelaşi ordin de mărime, şi anume: mai mare sau egal cu 99%. Cheltuielile de exploatare, întreţinere şi amortisment cresc în ordinea indicată, iar cele de investiţii scad în aceeaşi ordine.

În concluzie, folosirea desprăfuitorului rapid — tipul cel mai nou de desprăfuitor umed experimentat industrial — este raţională atunci cînd:

— se cere o instalaţie de captare a prafurilor fine compactă, simplă în execuţie şi exploatare, care poate fi construită cu mijloacele uzinei;

— se dispune de un spaţiu redus pentru instalaţia de desprăfuire;

— nu sînt indicate investiţii mari;

— energia electrică în regiunea respectivă este ieftină;

— pulpa obţinută din desprăfuitor poate fi prelucrată chiar în uzina respectivă, existînd o tehnologie hidrometalurgică corespunzătoare.

În ceea ce priveşte desprăfuirea grobă a prafurilor, desprăfuitoarele cele mai indicate sînt cicloanele şi multicicloanele.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Malagie, Eficacitatea mijloacelor de desprăfuire. Prevention et securité du travail, nr. 37, trim. III, 1958, p. 35.
2. V. M. Gordon, I. L. Peisahov, Captarea prafurilor şi purificarea gazelor. Moscova, 1958.
3. M. V. Iuriev, Desprăfuitor rapid pentru gazele cuptorului Wälz. Sbornik naucinîh trudov, GHINŢVETMET-a, Moscova, nr. 17, 1959, p. 78.
4. D. I. Isaiev, Purificarea gazelor cuptoarelor verticale pentru topirea plumbului în desprăfuitoare rapide. Biuletin ţvetnoi metallurghii, nr. 13, 1957, p. 22.

Tabela 4

COMPARAREA DIFERITELOR METODE DE DESPRĂFUIRE

Tipul desprăfuitorului	Gradul de desprăfuire totală, %	Pierderi de tiraj, mm C.A.	Costul instalaţiei, mii ruble	Întreţinere, curent electric, apă, circa mii ruble/an	Dobînzi şi amortizare, circa mii ruble/an	Cheltuieli totale, circa mii ruble/an
Cicloane cu eficienţă medie	65,3	94	15,84	8,40	1,58	9,99
Cicloane cu eficienţă mare	84,2	195	30,20	11,12	3,02	14,14
Cicloane umede	91,0	99	37,40	13,60	3,74	17,34
Multicicloane axiale	93,8	110	33,16	9,80	3,31	13,12
Filtre celulare cu pierdere redusă de tiraj	74,2	35,5	26,80	3,42	2,68	6,10
Filtre electrice	94,1	15,0	147,60	4,16	14,76	16,92
Filtre electrice umede	99,0	15,0	253,20	9,41	5,32	34,73
Filtre cu saci	> 99,9	102,0	84,40	24,28	8,44	32,72
Filtre saci cu insuflare inversă	> 99,9	127,0	81,60	32,08	8,16	40,24
Scrubere	96,3	35,0	88,00	28,68	8,80	37,48
Separatoare umede cu şoc	97,9	155,0	49,60	18,00	4,96	22,96
Spălătoare cu dispersie (tuburi Venturi)	99,7	560,0	72,00	58,04	7,20	65,24
Dezintegratoare	98,5	—	114,40	113,84	11,44	125,28

5. G. M. Gordon, Practica străină a desprăfuirii gazelor în desprăfuitoare rapide. Ţvetnîe metallî, nr. 1, 1956, p. 93.
6. A. G. Siianov, Folosirea desprăfuitoarelor rapide turbulente pentru captarea prafului de stibiu la combinatul „Frunze". Sbornik materialov po pîleulavlivaniu v ţvetnoi metallurghii. Metallurghizdat, 1957, p. 352.

7. V. T. Savraev, Purificarea gazelor tehnologice cu temperatură ridicată într-un desprăfuitor centrifugal cu spumă. Ţvetnîe metallî, nr. 1, 1959, p. 62.
8. N. B. Lavrov şi alţii, Metoda acustică de purificare a gazelor. Gazovaia promîşlennost, nr. 7, 1957, p. 18 (Culegere I.D.T., vol. II, p. 60).
9. J. Palme, Desprăfuirea prin ultrasunete. La technique moderne, nr. 1, 1955, p. 10.
10. V. M. Tetlin, Ş. A. Tedilin, Problema folosirii vibraţiilor acustice pentru captarea prafului în metalurgia neferoasă. Sbornik TNIITVETMETA : Captarea şi purificarea gazelor în metalurgia neferoasă. Moscova, 1959, p. 111.
11. H. Kohn, Stadiul tehnicii prafului în 1957. Bergbauwissenschaften, 6, 1959, nr. 4 (februarie), p. 74.

CRISTALIZAREA

Ing. I. Ciolan

Procesul de cristalizare este utilizat de mult timp, pe scară largă, în diferite industrii. Simplu în aparenţă, deosebit de complex în realitate, acest proces este încă puţin aprofundat. Numărul factorilor care-l influenţează sau determină este mare, iar importanţa lor este insuficient cunoscută în prezent.

Rolul suprasaturării în apariţia germenilor, mecanismul creşterii cristalelor, rolul viscozităţii soluţiei şi al impurităţilor, modul de determinare a habitusului cristalin şi metodele de creştere a cristalelor numai în soluţie — nu şi pe pereţii aparatelor — sînt numai cîteva dintre problemele esenţiale care se pun în prezent în legătură cu dezvoltarea noilor procedee de cristalizare.

Germenii apar în urma fluctuaţiilor din soluţie ; dacă notăm cu N numărul de germeni produşi în unitatea de volum şi unitatea de timp, viteza de germinare [1] este dată în primă aproximaţie de relaţia :

$$N = K \cdot e^{-\frac{A}{kT}}$$

în care :

K şi k sînt constante ;

A — energia de germinare ;

T — temperatura absolută. Se observă că N creşte cînd T scade, fiind direct legat de suprasaturarea soluţiei. Temperatura mai are însă şi o influenţă inversă asupra germinării : prin scăderea temperaturii, viteza de difuziune în soluţie scade, iar viscozitatea creşte, micşorînd posibilitatea apariţiei germenilor.

Ca atare, funcţia $N_{(T)}$ se complică şi prezintă un maxim, caracteristic pentru o soluţie dată. Forţa principală de germinare rămîne suprasaturarea soluţiei.

Germenii odată apăruţi suferă în general un proces invers, de redizolvare, cu atît mai accentuat cu cît dimensiunile lor sînt mai mici şi suprasaturarea mai redusă. Numai germenii care depăşesc o anumită dimensiune critică sînt stabili şi pot creşte mai departe ; ceilalţi dispar. Dimensiunea critică este proporţională cu tensiunea superficială a soluţiei şi invers proporţională cu energia de germinare. Fenomenele descrise sînt reprezentabile cu aju-

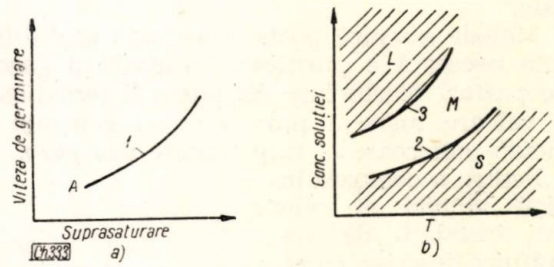


Fig. 1

torul a două diagrame (fig. 1). Curba *1* reprezintă viteza globală de germinare. Ea începe în punctul *A*, unde viteza de redizolvare a germenilor este depăşită de cea de apariţie. Curba *2* este curba de solubilitate. Prin definiţie, delimitează o zonă inferioară *S*, de nesaturare. Curba *3* delimitează o zonă superioară de suprasaturare labilă, *L*, în care apar germenii.

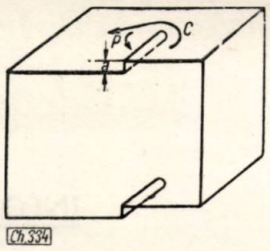
Între curbele *2* şi *3* se găseşte zona metastabilă *M*, în care germenii apăruţi se redizolvă, dar în care cristale preexistente — cu dimensiuni superioare celor critice — pot creşte.

Germenii suficient de mari sau cristalele mici din soluţie cresc în condiţii de suprasaturare. Creşterea este influenţată atît de procesul de difuziune a substanţei cristalizabile din soluţie către suprafaţa cristalului, cît şi de cel de depunere pe reţeaua cristalină preexistentă. Viteza de creştere [2] poate fi controlată atît de difuziune cît şi de creşterea propriu-zisă a reţelei cristaline.

Difuziunea este determinată de concentrație, temperatură, agitare și de prezența în soluție a altor substanțe decît cele care cristalizează.

Procesul de creștere a rețelei este încă insuficient cunoscut; în plus, nici una dintre teoriile existente nu poate oglindi mecanismul de creștere în mod absolut, pentru simplul motiv că există mai multe asemenea mecanisme, diferite între ele; cristalizarea are loc conform unuia sau altuia, în funcție atît de natura soluției cît și de condițiile de lucru.

În continuare este prezentată pe scurt [3] una dintre teoriile actuale privind creșterea cristalelor; aceasta reflectă probabil un mecanism de cristalizare frecvent.



Se consideră un cristal în rețeaua căruia a apărut o deformație — o deplasare locală de dimensiunea a — fig. 2.

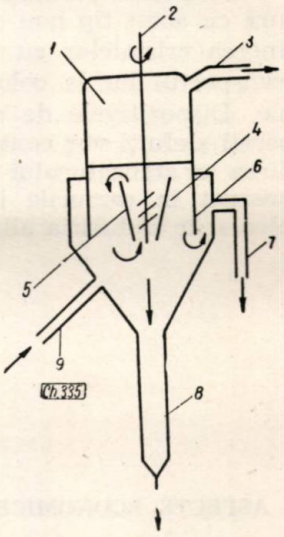
Prin cristalizare se depun ioni sau molecule după natura substanței respective, cu dimensiuni apropiate sau egale cu a. Urmărind pe suprafața cristalului curba C, se observă că aceasta are o alură elicoidală, tocmai datorită deformării. Prin noi depuneri de material această alură se conservă, iar deformația se transmite straturilor depuse. Această situație facilitează creșterea cristalelor; s-a demonstrat teoretic și s-a verificat experimental că ionii sau moleculele depuse ulterior pe cristal nu ocupă poziții oarecare, ci de preferință pe cele delimitate de două sau trei muchii, de exemplu poziția P în figura 2. În lipsa deformației, asemenea poziții nu se pot conserva; ca rezultat, suprasaturarea necesară unei anumite viteze de creștere ar fi mai mare decît se constată de obicei în realitate.

Existența deformațiilor și neregularităților de creștere și aglomerarea cristalelor în timpul creșterii determină apariția unor spații neregulate închise în care rămîne oclusă soluție mumă; aceasta reduce puritatea cristalelor separate. Problema se rezolvă prin controlul dimensiunii și al formei cristalelor și prin spălarea acestora cu un dizolvant potrivit.

Din cele expuse rezultă că în procesul concret de cristalizare intervin numeroși factori a căror influență trebuie analizată amănunțit și diferențiat. Obținerea de productivități ridicate și de purități satisfăcătoare impune experimentarea atentă în laboratoare și în instalații pilot pentru fiecare caz în parte. Relațiile și teoriile elaborate pînă în prezent, fără să dea o siguranță absolută în proiectare, pot da cel puțin indicații calitative asupra concepției și exploatării instalațiilor de cristalizare.

Se descriu două tipuri mai noi de aparate de cristalizare [4, 5], ale căror proprietăți vor fi examinate.

1. **Cristalizatorul cu tiraj** (fig. 3)



Într-o cameră de vacuum *1* are loc răcirea soluției prin evaporare. Vaporii sînt aspirați prin conducta *3*. Se poate lucra la o suprasaturare ridicată, pentru ca viteza de creștere să fie mare; acest lucru se realizează cu atît mai ușor cu cît prin tubul de tiraj *5* sînt antrenate cristale de dimensiuni reduse, în cantitatea necesară creșterii. Turația dispozitivului elicoidal de antrenare *2* determină simultan dimensiunile și cantitatea cristalelor și, implicit, densitatea suspensiei antrenate.

Transportul prin circulație al cristalelor în zona de suprasaturare reprezintă un progres față de aparatele de tip mai vechi, în care însămînțarea se făcea într-o parte a instalației și suprasaturarea în alta. Pe parcurs apăreau germeni noi, care dăunau uniformității dimensiunilor cristalelor, și se produceau depozite pe conducte.

Aparatul dispune de o șicană circulară *6* și o conductă *7*, pentru evacuarea soluției epuizate. Soluția proaspătă se introduce prin conducta *9*.

Cristalele de dimensiuni mari — 0,8—1,5 mm — cad în tubul de clasificare prin elutriere *8*, de unde se descarcă.

O importanță deosebită în funcționarea corectă a aparatului o are menținerea regimului staționar. Dată fiind interdependența dintre concentrație, turație și vacuum, perturbații de orice natură, chiar reduse, dăunează performanțelor aparatului.

Cristalizatorul cu tiraj are o productivitate de cîteva ori mai mare față de tipurile vechi de cristalizatoare și se întrebuințează în special în industria anorganică, pentru soluții cu viteză de cristalizare mare.

2. **Cristalizatorul cu coloană**

Aparatul se compune dintr-o coloană verticală în care se introduc cristale pe la partea superioară. Prin propria greutate sau cu

ajutorul unui piston poros, cristalele sînt transportate în jos, în contracurent cu o soluţie sau topitură [5], care se introduce pe la partea inferioară. Ca urmare, puritatea cristalelor creşte pe măsură ce acestea se deplasează. Ele sînt evacuate ca soluţie sau ca topitură, tot pe la partea inferioară.

Principalele probleme care se pun în legătură cu acest tip nou de cristalizator sînt: obţinerea cristalelor cu un habitus izometric şi transportul lor la coloană cu dispozitive simple. Dispozitivele de răcire cu racleţi sau cu pereţi şlefuiţi vor contribui probabil la răspîndirea cristalizatorului cu coloană, utilizat în prezent în ramurile industriei chimice organice şi în industria alimentară.

Consideraţiile menţionate nu epuizează nici titlurile problemelor legate de procesul de cristalizare. Semnalarea unora dintre ele va sugera însă soluţii în activitatea de producţie şi va trezi interes pentru numeroasele tipuri noi de aparate de cristalizare.

BIBLIOGRAFIE

1. Matz G., Die Kristalisation in der Verfahrentechnik. Springer-Verlag, 1954, Berlin.
2. A. K. Skriabin, Jurn. Fiz. Him., *31*, 1957, p. 78—91.
3. W. Dekeyser, Ind. Chim. Belge, *24*, 1959, p. 1 322—1 327.
4. H. B. Caldwell, Ind. Eng. Chem., *53*, 1961, p. 115—118.
5. I. Ciolan, A. Cornilescu, Rev. Chim., nr. 6, 1961, p. 338.

INFORMAŢII ECONOMICE

ASPECTE ECONOMICE ALE PRODUCŢIEI DE CLOROSODICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ MONDIALĂ

Sarea este materia primă, naturală, care se consumă în cea mai mare cantitate în industria chimică. Anual, peste 33 mil. t iau drumul chimizării, în vreme ce o cantitate aproximativ egală asigură alimentaţia celor trei miliarde de locuitori ai lumii. Bogăţiile de sare ale patriei noastre sînt bine cunoscute de multă vreme; zăcămintele din sol ar putea acoperi nevoile lumii întregi pentru aproape o mie de ani.

Prin producţia de sodă, sodă caustică şi clor, sarea a contribuit în mare măsură la progresul industriei chimice în anii de democraţie populară; de aceea, nu este lipsită de interes o prezentare a industriei de clorosodice pe plan mondial.

1. Probleme generale ale dezvoltării industriei de clorosodice

Producţia produselor clorosodice — soda, soda caustică, clorul şi acidul clorhidric — s-a dezvoltat concomitent datorită interdependenţei proceselor de fabricaţie şi materiei prime de bază comune — clorura de sodiu.

Prin apariţia şi aplicarea industrială, în anul 1791, a procedeului Leblanc, numit mai tîrziu uscat, pentru fabricarea carbonatului de sodiu (sodei) din sare, acid sulfuric şi cărbune, rezultă şi acid clorhidric deşeu, care a fost multă vreme principala sursă de clor şi derivaţi ai acestuia. Industria sticlei şi cea textilă, principalele consumatoare de sodă din acea vreme, au stimulat mult producţia acesteia, fapt care a provocat o creştere masivă şi continuă a producţiei de acid sulfuric. De la sodă se trece uşor, cu ajutorul varului — prin caustificare — la hidroxid de sodiu (sodă caustică), care datorită creşterii producţiei de săpun, a devenit tot mai necesară. Iată de ce industria sodei şi a produselor derivate este considerată ca prima industrie chimică modernă.

Apariţia în 1863 a procedeului Solvay — de obţinere a sodei nu din acid sulfuric, ci din amoniac, care se regenera — a concurat fabricile care lucrau după metoda Leblanc. Procedeul amoniacal prezenta totuşi un dezavantaj faţă de cel uscat, şi anume, faptul că în afară de sodă rezultă ca deşeu clorură de calciu — produs fără întrebuinţări. În schimb, la aplicarea procedeului Leblanc rezulta acid clorhidric, baza industriei clorului şi a unor importante derivate, dintre care — pentru secolul trecut — în special hipocloriţii şi clorura de var, întrebuinţate la înălbire.

Concurenţa între aceste procedee devenea tot mai acută. Preţul sodei rezultate depindea nu numai de costul materiilor prime folosite şi de cel al combustibilului, ci şi de valorificarea subproduselor. În vreme ce pentru clorura de calciu — deşeu rezultat la procedeul Solvay — nu se putea găsi nici o utilizare, acidul clorhidric rezultat la procedeul Leblanc era important (la 100 kg sodă se obţin şi 250 kg acid clorhidric).

În anul 1866 s-a adus o importantă îmbunătăţire vechiului procedeu Scheele pentru obţinerea clorului din acid clorhidric şi bioxid de mangan. Cu ajutorul varului s-a reuşit să se regenereze piroluzita, care putea fi astfel folosită din nou, pentru a transforma alte cantităţi de acid clorhidric în clor. Doi ani mai tîrziu, Deacon a realizat o metodă şi mai simplă de a obţine clorul din acidul clorhidric deşeu, prin oxidarea acestuia cu oxigenul atmosferic.

Aceste procedee de valorificare a acidului clorhidric deşeu, rezultat la aplicarea procedeului Leblanc, au determinat ca această metodă să reziste o vreme concurenţei tot mai puternice cu procedeul amoniacal. La o creştere mai mare a producţiei de sodă după metoda uscată, acidul clorhidric nu mai putea fi valorificat; astfel, fabricile Solvay se înmulţeau, în detrimentul celor care foloseau procedeul Leblanc.

Uzinele de acid sulfuric care furnizau cea mai mare parte a producţiei lor pentru fabricarea sodei după procedeul Leblanc au intrat şi ele într-o criză din care nu şi-au mai revenit decît tîrziu, cînd

acest acid a început să fie folosit în cantităţi tot mai mari la fabricarea superfosfaţilor. Succesele procedeului amoniacal în anul 1890 — cînd a cîştigat supremaţia producînd 660 000 t sodă, faţă de 400 000 t produse prin procedeul Leblanc — a fost însă de scurtă durată. A apărut procedeul electrolitic, care, valorificînd sarea, obţine concomitent clor, hidrogen şi sodă caustică. Aşa precum de la sodă se putea trece cu uşurinţă la sodă caustică cu ajutorul varului, tot aşa de la sodă caustică, cu ajutorul bioxidului de carbon, se putea ajunge la sodă. Rămînea în acest caz de studiat rentabilitatea transformării ; or, prin metoda electrolitică se obţin — lăsînd clorul să reacţioneze cu soda caustică — şi hipoclorit şi clorat de sodiu.

Soda se întrebuinţa, în cantităţi importante, nu numai la fabricarea sodei caustice (din 1,5 t sodă rezultă 1 t sodă caustică), ci mai ales la fabricarea sticlei. În prezent, industria sticlei a rămas principala consumatoare de sodă, reprezentînd peste o treime din consumul mondial (35—40%) ; ea este urmată de industria producătoare de chimicale (25—30%). Industria celulozei şi hîrtiei este, de asemenea, o importantă consumatoare de sodă. Cantitatea de sodă care se întrebuinţează la fabricarea sodei caustice este în continuă scădere.

Astfel, din concurenţa între cele două procedee a apărut un al treilea, care a lichidat în scurtă vreme vechiul diferend dintre procedeul uscat şi cel amoniacal.

Clorul (descoperit în anul 1774) începuse să aibă întrebuinţări în dezinfecţia apei, în înălbirea textilelor şi apoi a celulozei. Dar lichidarea procedeului Leblanc însemna şi lichidarea principalei surse industriale de clor. Avîntul procedeelor electrolitice faţă de procedeul Solvay se explică şi prin faptul că acestea asigurau acoperirea nevoilor de clor, care începeau să devină tot mai însemnate.

2. Procedeele electrolitice de fabricare a clorului şi sodei caustice

Superioritatea evidentă a metodei electrolitice a atras atenţia a numeroşi cercetători ; aceasta a dus la înregistrarea a sute de brevete şi la realizarea mai multor variante electrolitice în producţia industrială. Problema de soluţionat era ca soda caustică formată să nu intre în reacţie cu clorul, pentru a se putea obţine separat aceste produse.

Pentru aceasta au fost realizate diferite procedee :

a) *Cu diafragmă* verticală sau orizontală, care separă compartimentul anodic de cel catodic.

b) *Cu mercur* — denumire dată deoarece catodul este format din acest metal. Clorul rezultat la anod se culege separat, în vreme ce sodiul metalic, care se separă sub acţiunea curentului electric, este fixat de mercurul catodic, dînd amalgamul de sodiu. Acest amalgam se descompune, sub acţiunea vaporilor de apă, în hidroxid de sodiu concentrat, iar mercurul metalic eliberat este recirculat în instalaţie. Această metodă este interesantă prin faptul că mercurul care este un produs costisitor se regenerează.

c) *Cu clopot* — denumire dată după forma aparaturii ; clopotul împiedica soda caustică formată să se întîlnească cu clorul, ca să nu reacţioneze. Faţă de superioritatea primelor două, procedeul a fost în scurtă vreme părăsit.

d) *Cu plumb topit* — procedeu în care catodul de mercur fiind costisitor, este înlocuit cu plumb topit. Metoda nu a cucerit teren din cauza consumului mare de combustibil necesar pentru a menţine temperatura de topire a plumbului în instalaţia de electroliză, în timp ce cu mercur se poate lucra la temperatura obişnuită.

Dintre aceste patru procedee s-au extins industrial numai primele două : cel cu diafragmă şi cel cu mercur. Amîndouă procedeele dau aceleaşi produse : sodă caustică şi clor, iar ca produs secundar hidrogen.

Faţă de producţia mereu în creştere de sodă caustică prin metodele electrolitice, utilizarea sodei la fabricarea sodei caustice a regresat vizibil. Astfel, pe plan mondial, ponderea producţiei de sodă caustică prin procedeele electrolitice a crescut de la 50% în anul 1951 la 67% în anul 1957. În această perioadă, producţia a crescut cu 3,4 mil. t, din care metodelor electrolitice le revin 90%.

Utilizarea sodei caustice s-a extins şi în domeniul fabricării chimicalelor (alcool etilic, fenol etc.), sector care a ajuns să totalizeze o treime din consumul mondial. Urmează mătasea artificială, hîrtia şi celuloza, săpunul, rafinarea petrolului etc.

Pentru ca preţul hidroxidului de sodiu — produsul cel mai solicitat — să fie cît mai scăzut, trebuie asigurată folosirea întregii cantităţi de clor rezultată ; de altfel fiind nociv, nici nu poate fi eliminat în atmosferă. Din cauza dificultăţilor în plasarea cantităţilor mari de clor, producţia de sodă caustică s-a scumpit. În primul război mondial, clorul a fost întrebuinţat ca armă de luptă, atît direct cît şi sub formă de compuşi (fosgen, cloropicrină, iperită etc.) ceea ce a impulsionat producţia de clor.

În ultimele două decenii, în industria chimică au avut loc transformări profunde care au stimulat creşterea producţiei de clor.

Dacă la apariţia procedeului electrolitic problema principală era satisfacerea cererilor de sodă caustică şi se căutau domenii noi de folosire a clorului rezultat, în ultimii ani, prin dezvoltarea de-a dreptul uimitoare a unor domenii noi, mari consumatoare de clor — solvenţi, materiale plastice, insecticide, antidetonanţi etc. — situaţia s-a schimbat. În trecut se cerea sodă caustică şi sodă şi se căutau întrebuinţări pentru clor ; în ultimii ani, cererea de clor a devenit mai mare decît producţia şi se caută domenii noi pentru plasarea sodei caustice. Mai mult, au apărut procedee noi de fabricare a clorului, din care nu rezultă sodă caustică (prin aplicarea metodelor electrochimice, la fiecare tonă de clor rezultă şi 1,13 t hidroxid de sodiu). În multe ţări, soda caustică se transformă uneori în sodă, după ce decenii de-a rîndul s-a folosit operaţia inversă, de trecere a sodei în sodă caustică.

În ceea ce priveşte orientarea necesităţilor industriale actuale spre clor sau spre sodă caustică, în unele ţări vor exista, pentru perioade scurte, oscilaţii într-o parte sau în cealaltă. Dat fiind însă faptul că amîndouă aceste produse au întrebuinţări de primă importanţă, nu numai în industria chimică, ci şi în cele mai variate ramuri ale altor industrii, şi marea adaptabilitate a industriei moderne, se va ajunge, desigur, la o echilibrare.

Cu toată creşterea masivă a producţiei de clor şi sodă caustică prin metodele electrolitice, nu trebuie să conchidem că toată cantitatea de clor provine din electroliza sării de bucătărie ; între timp au apărut şi alte industrii, care dau ca subproduse clor sau acid clorhidric. Dintre acestea face parte fabricarea magneziului metalic prin electroliza clorurii de magneziu din apa de mare, care a luat un mare avînt din cauza întrebuinţării magneziului la fabricarea aliajelor uşoare cerute de dezvoltarea industriei aeronautice. De asemenea, au apărut operaţii şi industrii noi, cum sînt unele clorurări din chimia organică, din care rezultă acid clorhidric deşeu. Acesta se poate descompune, fie în soluţie apoasă, cu ajutorul curentului electric, fie după metode chimice — şi în special prin procedeul Deacon, care a redevenit actual. Nu sînt rare însă nici cazurile cînd în anumite uzine în care rezultă deşeuri de clor, acesta este transformat în acid clorhidric. Totalizînd producţia din această categorie, se constată că, anual, aproape o jumătate de milion tone de clor deşeu sînt transformate în acid clorhidric.

Analizînd participarea la producţia de clor a diferitelor metode electrolitice, vedem că aceste procedee nu au înlocuit complet pe cele chimice. Mai mult,

supraproducţia de sodă caustică în unele state şi în unele perioade şi greutatea de a o plasa integral scumpeşte şi clorul. De aceea şi în prezent se caută — în unele ţări — metode noi de producere a clorului din care să nu rezulte sodă caustică.

Dintre diferitele procedee electrochimice de valorificare a clorurii de sodiu îşi dispută întîietatea numai cele cu diafragmă şi mercur. În secolul nostru concurenţa între metode este la fel de vie ca în secolul trecut, dar de astă dată ea se manifestă numai între procedee exclusiv electrochimice.

Iată un fapt care ilustrează progresele realizate de amîndouă procedeele :

a) Creşterea masivă a încărcării pe celulă. De la capacitatea de 6 000 A în anul 1925 s-a trecut la 20 000 A în anul 1945 şi la 50 000 A în prezent, aproape fără ca volumul celulelor să crească. În prezent se observă tendinţa de a utiliza celule de 100 000 A. O astfel de celulă dă zilnic 3 000 kg clor, 3 500 kg sodă caustică şi 1 000 m^3 hidrogen.

3. Aspecte tehnico-economice

Procedeele cu diafragmă (fie verticală, fie orizontală) sînt mai răspîndite pe plan mondial şi în special în U.R.S.S. şi S.U.A. În Europa apuseană, în perioada dintre cele două războaie mondiale, ca urmare a creşterii producţiei de fibre artificiale, care cerea sodă caustică cît mai pură, s-a trecut din ce în ce mai mult la utilizarea procedeului cu catod mobil de mercur, care dă, după cum se ştie, sodă caustică de mare puritate, clor şi hidrogen.

În Europa se găseşte suficient mercur şi lipsesc nichelul şi azbestul, necesare procedeelor cu diafragmă (nichelul pentru fabricarea aliajelor anticorosive, iar azbestul pentru diafragme). După sfîrşitul celui de al doilea război mondial, şi în S.U.A., care posedă nichel şi azbest şi mercur puţin, a început să se utilizeze procedeul cu celule de mercur. Elementele preţului de cost al acestor procedee sînt date, în procente, în tabela 1.

Tabela 1

	Procedeu cu diafragmă	Procedeu cu mercur
Materii prime	23,7	23,0
Energie	47,0	44,0
Manoperă	9,6	10,6
Întreţinere	1,4	1,5
Cheltuieli generale	18,3	20,9

În ceea ce priveşte investiţiile, în tabela 2 se arată că cheltuielile pe tona de clor rezultat scad cu cît capacitatea de producţie a instalaţiei este mai mare.

Tabela 2
PREŢUL DE COST, RUBLE NOI/t

	Capacitatea		
	10 t/zi	40 t/zi	100 t/zi
Investiţii totale	315 000	765 000	1 215 000
Preţul/t clor	39,0	20,0	13,5

Comparînd datele asupra celor două procedee constatăm că ambele au un consum important de energie electrică. Pentru a obţine o tonă de clor, procedeul cu mercur consumă — în funcţie de capacitatea celulelor — aproximativ 3 530 kWh, în vreme ce procedeul cu diafragmă consumă ceva mai puţin (3 360 kWh). Investiţiile pentru aplicarea celor două procedee sînt destul de apropiate, cele pentru procedeul cu mercur fiind ceva mai mari ; preţul de cost al clorului şi sodei caustice rezultate nu prezintă diferenţe sensibile.

În aceste condiţii este evident că rentabilitatea procedeelor este determinată de calitatea produselor. Or, clorul obţinut prin procedeul cu diafragmă are o puritate de numai 95%, faţă de clorul obţinut prin procedeul cu mercur —98,5%. De asemenea, soda caustică rezultată la aplicarea procedeului cu mercur este de o puritate deosebită, conţinînd abia 0,006% clorură de sodiu, faţă de cea rezultată în procedeul cu diafragmă —1,1%. De altfel, datorită faptului că producţia de fibre sintetice are nevoie de hidroxid de sodiu cît mai pur — care se obţine în special prin procedeul cu mercur — se explică de ce acesta s-a dezvoltat în ultimii ani în detrimentul celui cu diafragmă.

Dezvoltarea procedeului cu mercur mai are o explicaţie. Amalgamul de sodiu — produs intermediar în această metodă de fabricaţie — are o serie de întrebuinţări importante, atît în domeniul industriilor anorganice cît şi al celor organice. Acesta este folosit în cantităţi mari la fabricarea sodiului metalic, sulfurii de sodiu, apei oxigenate, azobenzenului, aldehidei, metilatului şi etilatului de sodiu etc. Sodiul metalic obţinut prin descompunerea amalgamului de sodiu prin metoda cu mercur este şi acum mai ieftin decît cel obţinut prin electroliza sodei caustice, aceasta în bună parte şi prin faptul că se evită cheltuielile pentru instalaţiile de electroliză a clorurii de sodiu topite — celălalt procedeu pentru extras sodiu metalic. În acest sens, se ţine seamă şi de faptul că cererile de sodiu metalic sînt tot mai numeroase, deoarece este întrebuinţat la fabricarea titanului. Şi la aplicarea procedeului electrolitic cu mercur se poate folosi ca materie primă saramura purificată ; aceste uzine se construiesc, de obicei, chiar lîngă exploatările de sare, realizîndu-se astfel economii la cheltuielile de transport.

Extrem de importantă în analiza economică a procedeelor cu mercur şi cu diafragmă este influenţa condiţiilor conjuncturale şi locale, care sînt uneori hotărîtoare în preţul de cost al produselor rezultate.

Fluctuaţiile preţului mercurului — unul dintre elementele strategice în caz de război — sînt de natură să influenţeze puternic avantajele pe care le prezintă acest procedeu în perioadele în care perspectivele senine ale păcii sînt ameninţate. Între anii 1939—1959, preţul internaţional al mercurului a crescut de aproape trei ori. Dacă şi în această perioadă producţia celulelor cu mercur a fost în creştere, faptul se datoreşte în bună parte reducerii continue a pierderilor de mercur, care au ajuns la numai 0,4 şi chiar 0,2 kg/t sodă caustică fabricată. Alţi factori determinanţi sînt : preţul curentului electric necesar electrolizei şi al aburului necesar concentrării sodei caustice. Diferenţa între preţul kilovaţilor consumaţi pentru procedeele cu mercur şi cu diafragmă devine, la cantităţi mari, importantă, de aceea, la un curent electric scump şi combustibil ieftin, procedeul cu mercur cedează întîietatea celui cu diafragmă. Dacă nichelul şi azbestul sînt costisitoare şi provin din import, procedeul cu diafragmă nu poate fi rentabil decît dacă există un disponibil de curent electric şi de combustibil foarte ieftin. Mai trebuie menţionat costul transportului materiilor prime şi al produselor rezultate, precum şi natura zăcămîntului de sare şi costul purificării saramurii. De asemenea, nu trebuie neglijată destinaţia leşiei alcaline — şi deci calitatea care se cere acesteia. Tendinţa actuală este folosirea pe scară cît mai largă a sodei caustice leşie, în locul celei solide. Economia ce se realizează astfel la evaporare — deci la combustibil — acoperă cu mult plusul de cheltuieli determinat de existenţa unor cantităţi mai mari de leşie care trebuie transportate.

Deşi a început să fie aplicat industrial încă din anul 1900, procedeul catodului de mercur a progresat în primele trei decenii foarte încet, deoarece preţul

curentului electric şi cel al mercurului erau foarte ridicate. Trecerea la acest procedeu a fost apoi tot mai accentuată. În Italia, 95% din instalaţiile actuale se bazează pe acest procedeu. În R.P.U. 90%, în Canada 70%, în R.D.G. 60%, în R.F.G. 90%. Franţa şi Statele Unite se menţin la un procent mai scăzut. S.U.A., deşi a primit cu oarecare neîncredere noua metodă care îşi făcea drum în Europa, au fost forţate sub impulsul nevoilor industriei de textile artificiale şi sintetice să extindă şi acest procedeu ; în anul 1945 el reprezenta 5% din totalul producţiei, în anul 1951 a ajuns la 14%, iar în anul 1960 la 20% — acelaşi procent ca şi Franţa.

În U.R.S.S. producţia de clor este în continuă dezvoltare. Între anii 1950—1957 ea a crescut de 2,2 ori, iar în planul septenal (1958—1965) este prevăzută o nouă creştere, de 2,6 ori. În Uniunea Sovietică, uzinele de clor se construiesc, în general, în regiunile petrochimice, pentru ca clorul să fie folosit fără să mai fie necesare transporturi costisitoare. Clorul produs pe cale electrolitică reprezintă în U.R.S.S. 82% din totalul producţiei ; restul de 18% provine din metode chimice. Între metodele electrolitice, cea cu mercur furnizează în prezent 40% din producţie, iar cele cu diafragmă 60%. Pentru anul 1965 raportul va fi de 1 : 2 în favoarea celulelor cu diafragmă, ceea ce arată că condiţiile specifice ale Uniunii Sovietice indică dezvoltarea acestor procedee. În acest raport al producţiei se pot utiliza judicios atît produsele mai pure, obţinute prin metoda cu mercur, cît şi cele mai diluate şi mai ieftine, obţinute prin metoda cu diafragmă. În acest fel vor putea fi satisfăcute toate cerinţele industriale.

Pe plan mondial, în producţia de clorosodice, statele socialiste îşi măresc ponderea în producţia mondială trecînd de la 17,5% în anul 1955, la 21,2% în anul 1959.

Analizînd proveniența producţiei mondiale de clor constatăm că în anul 1959 ea provine în proporţie de 60% din aplicarea procentului cu diafragmă, 34% din a celui cu mercur şi 6% din aplicarea de procedee chimice.

Utilizarea procedeelor electrolitice a fost puternic stimulată de cererea tot mai mare de clor a industriei chimice. Cu patru decenii în urmă, producţia mondială atingea de-abia 200 000 t anual ; ea a ajuns la 7,5 mil. t în anul 1959 şi la ~ 7,8 mil. t în 1960. Cu trei decenii în urmă, clorul se întrebuinţa în proporţie de 65% la fabricarea hîrtiei, 20% în industria textilă (înălbire), 10% în dezinfecţia apei ; toate celelalte întrebuinţări reprezentau abia 5%. În prezent, întrebuinţările clorului sînt pe cît de importante, pe atît de variate.

a) În domeniul industriei anorganice, clorul se foloseşte la fabricarea de :

— cloruri metalice şi nemetalice ;
— acid clorhidric de sinteză ;
— hipocloriţi, cloriţi şi cloraţi alcalini ;
— clorură de var ;
— purificarea apei.

b) În industria organică clorul se foloseşte la :

— înălbire, la fabricarea celulozei, hîrtiei şi în industria textilă ;
— intermediar la fabricarea unor produse importante : fenolul, glicerina sintetică, etilenglicolul, tetrametilul de plumb ;
— insecticide, fungicide şi ierbicide ; cauciucul clorurat, materiale plastice (clorura de polivinil).

Cererea mare de clor a venit în special din partea petrochimiei, a cărei uriaşă dezvoltare este bine cunoscută. Consumul mare de clor se mai explică şi prin faptul că acesta se foloseşte în cantităţi importante chiar la fabricarea unor produse care în final nu mai conţin clor. Tabela 3 reflectă consumul de clor necesar la fabricarea cîtorva produse.

Aceste cifre sînt suficiente pentru a arăta de ce clorul este absorbit, în prezent, în cea mai mare parte, de chimia organică. Consumul mondial de clor

Tabela 3

Denumirea produsului	Cantitatea de clor necesară pentru fabricarea a 1 000 kg produs, kg
Glicerină sintetică	2 300
Hexaclorciclohexan	1 800
Tricloretilenă	1 130
Tetraclorură de carbon	1 020
Clorbenzen	850
Clorură de var	370

în sectorul organic trebuie apreciat la 2/3 din producţia totală de clor, faţă de numai 5% în anul 1925.

Creşterea puternică a producţiei de clor are deci următoarele explicaţii : *1)* marea sa reactivitate chimică ; *2)* belşug de materie primă ; *3)* preţul de cost scăzut ; *4)* întrebuinţările importante şi variate, completate de permanenta apariţie de noi domenii de folosire.

4. Aspecte statistice

Cifrele fiind elocvente, evoluţia producţiei mondiale de produse clorosodice este prezentată în tabela 4.

Tabela 4
PRODUCŢIA MONDIALĂ DE PRODUSE CLOROSODICE
(în mii t)

Anul	Sodă	Sodă caustică	Clor
1 929	4 250	1 500	400
1 938	6 400	3 000	1 558
1 950	10 400	6 350	3 000
1 955	12 764	8 150	5 500
1 959	14 371	10 390	7 500

Producţia mondială de clor a făcut în ultimii ani salturi dintre cele mai mari, faţă de toate celelalte produse ale industriei chimice. Nu este vorba numai de o creştere ridicată în procente, ci de o mărire substanţială a producţiei ; în 30 de ani, clorul a trecut dintre chimicalele cu o producţie anuală de cîteva sute de mii de tone, între cele cu o producţie de milioane de tone. Dinamica creşterii producţiei de clor

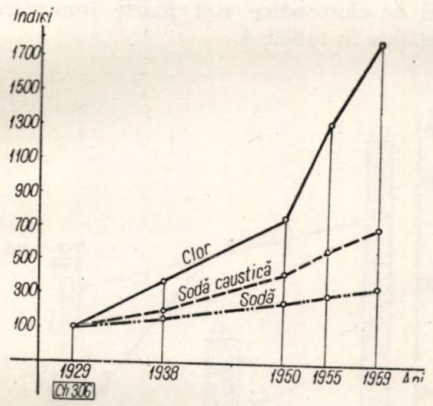


Fig. 1. Evoluţia producţiei mondiale de clorosodice (în milioane t).

este astfel mult mai vie decît a celei de sodă sau chiar de sodă caustică. Figurile 1 şi 2 reprezintă producţia clorosodicelor în cantităţi şi în indici, faţă de producţia anului 1929.

Prin cantităţile produse şi prin utilizări, clorul este pe cale de a deveni noul „barometru" al dezvoltării industriei chimice, în locul acidului sulfuric.

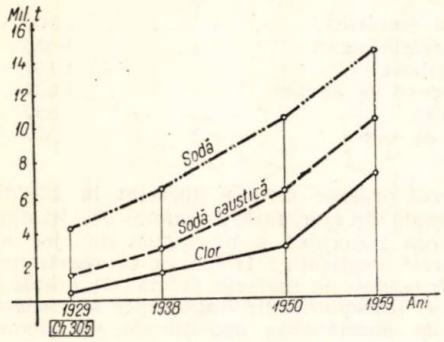


Fig. 2. Dinamica producţiei mondiale de clorosodice (în indici 1929 = 100).

În producţia de clor, Uniunea Sovietică a realizat numai între anii 1955—1959 o dublare, trecînd de la 200 000 t la ~ 400 000 t; în anul 1965 producţia va ajunge la ~ 800 000 t.

Producţia de sodă calcinată a U.R.S.S. a fost de 1 700 000 t în 1959, ceea ce reprezintă peste 16% din producţia mondială.

În producţia de clor, locul al doilea între statele socialiste îl deţine R. D. Germană, cu o producţie de 250 000 t în anul 1959 şi cu un plan de 400 000 t pentru anul 1965.

Tabela 5

PRODUCŢIA DE CLOROSODICE ÎN R.P.R.

Anul	Clorură de sodiu	Sodă calcinată	Sodă caustică
1 938	368 000	24 000	12 000
1 950	416 000	39 000	15 000
1 960	1 045 000	182 000	77 000

În R. P. Romînă, progresele realizate în domeniul producţiei de clorosodice sînt foarte importante. Ele sînt sintetizate în tabela 5.

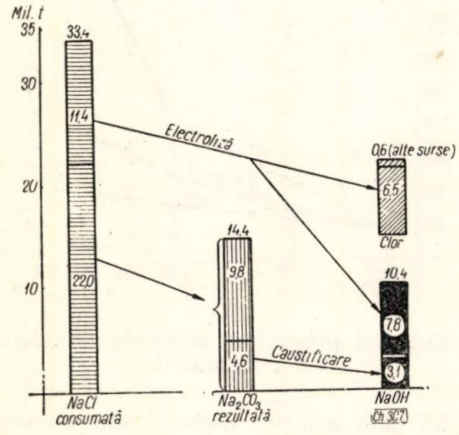


Fig. 3. Producţia mondială de clorosodice în anul 1959 (cifrele reprezintă milioane t).

Aşadar, producţia patriei noastre a crescut între anii 1938 şi 1960 de 2,8 ori la clorura de sodiu, de 6,4 ori la soda caustică şi de 7,5 ori la soda calcinată. Pentru anul 1965, producţia de sodă (caustică şi calcinată) va spori la 500 000 t.

Atît soda, cît şi soda caustică şi clorul folosesc ca materii prime sarea de bucătărie. Dintr-o mie de kg sare rezultă, în general, fie 670 kg sodă, fie 666 kg sodă caustică şi 560 kg clor. Trecerea de la sodă caustică prin procedeul de caustificare se face folosind 1 000 kg sodă pentru a se obţine 666 kg sodă caustică.

Pe baza acestor consumuri specifice industriale, rezultă că pentru fabricarea celor 14,4 mil. t sodă (producţia mondială) şi 10,4 mil. t sodă caustică (din care 3,1 mil. t s-au fabricat prin caustificare şi numai restul prin electroliză) se consumă pe plan mondial 33,4 mil. t sare. Aceasta înseamnă că jumătate din producţia de sare a lumii se întrebuinţează în alimentaţia oamenilor şi a anumitor animale domestice, iar cealaltă jumătate este absorbită de industria chimică. Figura 3 reprezintă raportul dintre consumul şi producţia de clorosodice pe plan mondial. Figura 4 înfăţişează preţurile clorosodicelor în ultimii opt ani.

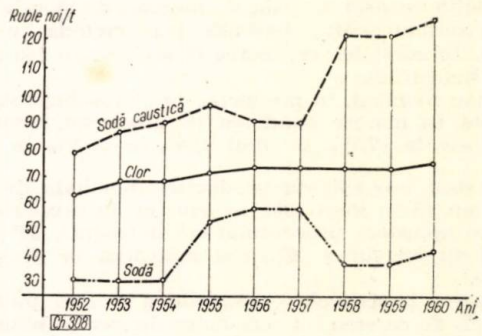


Fig. 4. Evoluţia preţurilor produselor clorosodice (în ruble noi/t).

Între anii 1952—1960, preţul sodei a crescut cu 31%, cel al sodei caustice cu 61%, iar cel al clorului cu numai 20%.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Himiceskaia promîşlennosti, nr. 1, 1959; nr. 4, 1960, p. 82.
2. * * *, Chem. Zeitung, nr. 20, 1960, p. 688.
3. * * *, Chemical Age, 30.I.1960; 12.XI.1960, p. 814.
4. * * *, O.P.D.R. 31.X.1960, p. 7.
5. * * *, Chem. Eng., vol. *63*, 1960.
6. * * *, Chemik, nr. 6, 1960.
7. * * *, Chem. Week, 3 mai 1958.
8. * * *, C.E.P., sept. 1957, p. 409; oct. 1957, p. 482—488.
9. * * *, Chem. Technik, nr. 5, 1958, p. 261—266; nr. 12, 1956, p. 702.
10. * * *, I.E.C., iunie 1953, p. 1162.
11. * * *, Electroliza clorurii de sodiu. Edit. Tehnică, 1959.
12. * * *, Euvid-Chemiedienst, nr. 44, 2.XI, 1960.
13. * * *, Chem. Industrie, nr. 3, 1961; nr. 5, 1961.

APLICAȚIILE ȘI CALCULUL AGITATORULUI CU SPĂRGĂTOR DE VÎRTEJ DE TIP PHAUDLER

Ing. C. Craiu

Agitatorul cu spărgător de vîrtej de tip Phaudler este o construcție nouă ; el a fost conceput pentru satisfacerea tuturor cerințelor reacțiilor chimice care au loc în autoclave emailate. La autoclavele emailate se folosesc frecvent agitatoare ancoră, cu paletă și mai rar cu brațe, care nu satisfac toate exigențele reacțiilor chimice, deoarece viteza periferială a elementelor de agitare atinge în cel mai bun caz 3 m/s. La această viteză, agitatoarele clasice nu asigură omogenizarea condițiilor de lucru în masa reactanților.

După încercări repetate, constructorii de autoclave emailate [1] au ajuns la soluția utilizării agitatoarelor cu spărgător de vîrtej. Aceste agitatoare corespund condițiilor de emailare, se echilibrează ușor în mers și satisfac cerințele tehnologiei chimice moderne ; aplicarea lor este generală. Agitatorul cu spărgător de vîrtej descris de literatură este reprezentat în figurile 1 și 2. Elementul de agitare este prevăzut cu 2, 3 sau 4 palete curbate. Curbura paletelor este luată constructiv, astfel încît unghiul format de viteza periferială a paletei și de ieșirea lichidului din elementul de agitare să fie de 60°. Cu orizontala paletele fac un unghi de 10°.

Spărgătorul de vîrtej este înfățișat în figurile 1 și 2 și se compune dintr-un ax prevăzut la partea inferioară cu două sau mai multe brațe curbate. Curbura brațelor este aceeași cu a paletelor de agitare ; ele fac un unghi de 15° cu orizontala. Dispozitivul se montează pe capacul vasului și este prevăzut cu un sistem de coborîre sau ridicare în masa de lichid.

De asemenea el are posibilitatea să se rotească cu 9% (fig. 1, 2, 3 și 4).

Cel mai folosit element de agitare este cel cu trei palete, deoarece aceasta este forma cea mai simplă care se poate echilibra dinamic. El pune lichidul în mișcare prin învîrtire, pe același principiu cu un rotor de pompă centrifugă. Pentru dirijarea sensului de curgere, literatura [1] recomandă montarea acestuia cît mai aproape de fundul vasului. Energia cinetică imprimată lichidului de către elementul de agitare este transformată de spărgătorul de vîrtej în energie potențială, care lucrează asemănător cu un stator de turbină cu posibilități de reglare. El elimină formarea pîlnie de agitare și intensifică agitarea masei de reacție.

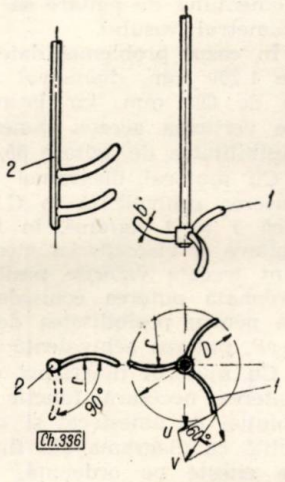


Fig. 1 :
1 – element de agitare ;
2 – spărgător de vîrtej.

Din experiențele efectuate s-a constatat că agitatorul cu spărgător de vîrtej este superior agitatoarelor clasice și dă rezultate foarte bune și la vasele neemailate.

În tehnologia chimică modernă, cele mai multe reacții au loc în mediu neomogen și în condiții speciale de lucru, de exemplu, la reacțiile de polimerizare a monomerilor gazoși sau lichizi, în solvenți sau soluții. Calitatea polimerilor fiind funcție de uniformitatea condițiilor de lucru, se impune ca în toată masa de reacție temperatura, gradul de dispersie — și deci suprafața de contact între faze — să fie aceleași, indiferent de greutatea specifică sau de viscozitatea mediului dispersant. Reacțiile de polimerizare, de obicei exoterme, cer preluarea excesului de temperatură, astfel încît regimul termic să fie strict respectat pentru o anumită calitate de polimer.

Prin folosirea agitatorului cu spărgător de vîrtej se pot respecta întocmai condițiile cerute de tehnologie. Eficacitatea agitării amestecurilor în reacție și schimbul caloric sînt substanțial îmbunătățite, iar prin pozițiile spărgătorului de vîrtej față de elementul de agitare, s-a ajuns la dispersii cu spectru granulometric bine definit la reacțiile de polimerizare.

S-a urmărit de asemenea mult timp funcționarea tehnologică și mecanică a agitatoarelor cu spărgător de vîrtej și la reacții de fosgenare, clorurare și oxidare. Cu acest prilej s-a constatat că nu este necesar ca elementul de agitare al agitatorului cu spărgător de vîrtej să fie montat la fundul vaselor, așa cum recomandă literatura [1].

În cazul polimerizării clorurii de vinil, din considerente tehnologice și mecanice, elementul de agitare cu spărgător de vîrtej a fost plasat la interfața celor două faze lichide apă-monomer, care se situează ceva mai sus de mijlocul vasului. Raportul dintre diametru și înălțime indicat (1 : 1,25, 1 : 1,45, 1 : 1,55) nu a mai fost păstrat, ajungîndu-se la rapoarte de 1 : 2,5, 1 : 3,5 și chiar 1 : 5. Acest lucru permite agitarea cu spărgător de vîrtej în coloane de reacție, așa cum se indică în figurile 2, 3 și 4.

Elementul de agitare a fost montat la înălțimi de 1 pînă la 1,5 m de la nivelul superior al lichidului din reactor. S-a verificat pentru aceste cazuri eficacitatea agitării și posibilitățile de antrenare a solidelor sedimentate. Dacă se oprește agitarea și suspensiile sedimentează — și dacă este necesară reluarea operațiilor de agitare — cu ajutorul agitatorului cu spărgător de vîrtej, care de obicei se află deasupra materialului sedimentat în timp de 5—6 min, se obține o suspensie omogenă în dispersant.

Pentru coloana cu agitator și spărgător de vîrtej (fig. 4) s-a încercat gradul de dispersie și omogenizarea condițiilor termice pe înălțimea coloanei, procedîndu-se în felul următor : s-a încărcat apă pe o înălțime de 75% din coloană, au fost adăugate 3 kg ulei mineral cu densitatea 0,85 și s-a pornit agitarea. După 5 min s-au luat probe de la partea inferioară și de la partea superioară a coloanei, s-a efectuat analiza celor două emulsii și s-a găsit același procent de ulei în apă. Pe aceeași coloană s-a încercat și păstrarea regimului termic, utilizîndu-se două feluri de agitare. Peste soluția apoasă s-a adăugat, în timp de o oră, 100 kg acid sulfuric monohidrat, căldura de diluare preluîndu-se prin mantaua coloanei cu ajutorul solei. Într-unul din cazuri, în timpul diluării, soluția a fost agitată prin barbotare

cu aer (1 m^3/m^2 de vas); în al doilea caz s-a folosit un agitator cu spărgător de vîrtej. Variația temperaturilor în timpul diluării este reprezentată în figurile 5 și 6.

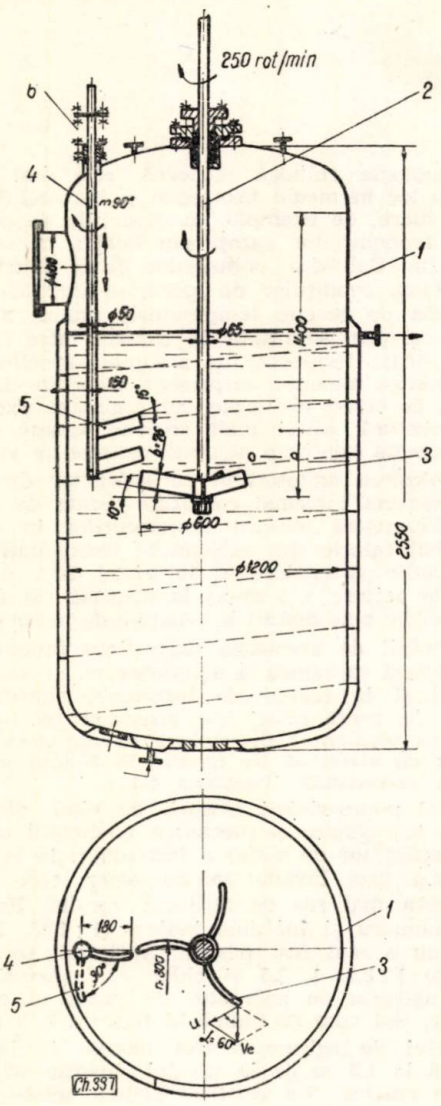


Fig. 2. Reactor pentru polimerizare :
1 — vas ; *2* — ax agitator ; *3* — element de agitare cu palete curbe ; *4* — spărgător de vîrtej ; *5* — brațe curbe ; *6* — dispozitiv de ridicare-coborîre.

Din diagrame reiese că variația temperaturii pe înălțimea coloanei la agitarea cu spărgător de vîrtej este de 2°C, în timp ce la agitarea cu aer este de 6°C. Dacă elementul de agitare mecanică ar fi fost clasic, informarea ar fi fost mai valoroasă ; se știe însă că alte tipuri de agitatoare clasice nu ar fi avut o eficacitate mai bună pe înălțimea coloanei montate la 1 m de la nivelul superior al soluției de amestecat (excepție face agitatorul turbină).

Pentru calculul agitatoarelor cu spărgător de vîrtej se folosesc nomogramele și diagramele din figurile 7, 8, 9 și 10. **Exemplu:** Să se calculeze un agitator cu spărgător de vîrtej pentru un reactor de polimerizare. Volumul reactorului este de 3 000 l, greutatea specifică a mediului de reacție este 1,3 kg/dm³, iar viscozitatea la temperatura de lucru este de 5 cP. Amestecul de reacție este o soluție apoasă cu suspensie de clorură de polivinil și clorură de vinil nereacționată.

Se cere să se păstreze regimul termic în limite cît mai strînse, pentru a se prelua exoterma de reacție și să se asigure o bună dispersie a monomerului în masa de reacție. Cu ajutorul figurii 7 se stabilește intensitatea agitării în condițiile date. Pentru suspensie ușoară, la o intensitate de agitare din zona a II-a, cuprinsă între tare și puternic, se ia valoarea 7.

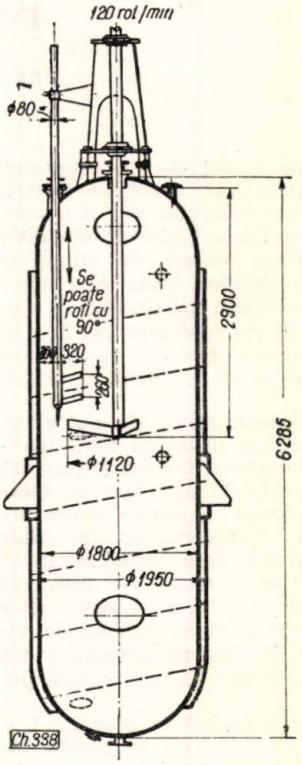


Fig. 3. Reactor de polimerizare.

Cu ajutorul nomogramei din figura 8 se stabilește altă cifră, necesară pentru calculul puterii. Nomograma din figura 8 are patru scale : prima scală este a volumelor, a doua a intensităților de agitare, a treia a posibilităților de agitare, iar a patra a dimensiunilor elementului de agitare cu care se poate preciza turația agitatorului. Pentru condițiile date ale problemei, se trasează o dreaptă prin punctele care marchează volumul vasului, 3 000 l, pe scala volumelor și prin punctul 7 de pe scala intensității de agitare, stabilită anterior. În continuare, dreapta taie scala *3*, unde se citește valoarea 55 pentru posibilitatea de agitare. Din acest punct orizontal, se întretaie verticalele pentru anumite dimensiuni ale agitatorului, pe care sînt marcate turațiile corespunzătoare. Se recomandă ca diametrul elementului de agitare să fie cel puțin jumătate din diametrul vasului.

În cazul problemei date pentru diametrul vasului de 1 200 mm, diametrul elementului de agitare se ia de 600 mm, iar lățimea paletelor de 75 mm. Pe verticala acestei dimensiuni de agitator, pentru posibilitatea de agitare 55, rezultă 250 rot/min.

Cu ajutorul diagramei din figura 9 se stabilește puterea echivalentă în C.P. pentru greutatea specifică $\gamma = 1$ kg/dm³, în funcție de posibilitatea de agitare și viscozitatea mediului. Pe abscisa figurii 9 sînt trecute valorile posibilității de agitare, iar pe ordonată puterea echivalentă. Din figura 9 rezultă că pentru posibilitatea de agitare 55 și viscozitatea 5 cP, puterea echivalentă este de 3 C.P.

Cu ajutorul diagramei din figura 10 se stabilește puterea necesară funcție de greutatea specifică a soluției de amestecat și de puterea echivalentă stabilită cu diagrama din figura 9. Puterea echivalentă se citește pe ordonată, iar pe abscisă se citește puterea efectivă. Așa cum se vede în figura 10, pentru o putere echivalentă de 3 C.P. și greutate specifică $\gamma = 1{,}3$ kg/dm³, rezultă o putere efectivă de 3,75 C. P.

Se transformă puterea efectivă în kW :

$$N_{efectivă} = \frac{3{,}75 \text{ C.P.}}{1{,}36} = 2{,}75 \text{ kW.}$$

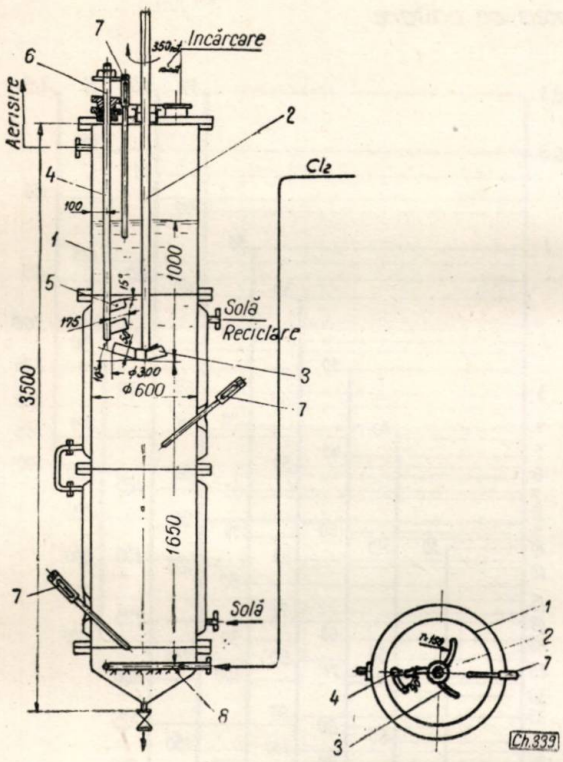


Fig. 4. Coloană de clorurare :
1 – coloană plumbuită omogen ; *2* – ax agitator ; *3* – element de agitare ; *4* – ax spărgător de vîrtej ; *5* – braţ ; *6* – dispozitiv de ridicare-coborîre ; *7* – termometre ; *8* – barbotor cu reactant gazos.

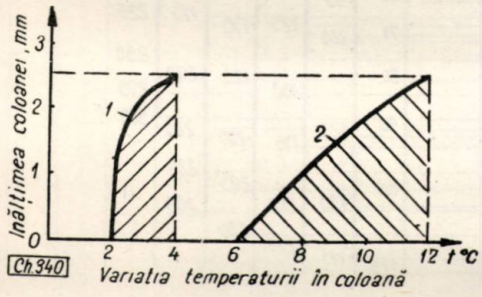


Fig. 5 :
1 – amestecare cu agitator şi spărgător de vîrtej ; *2* – barbotare cu aer 1 m³/m² vas.

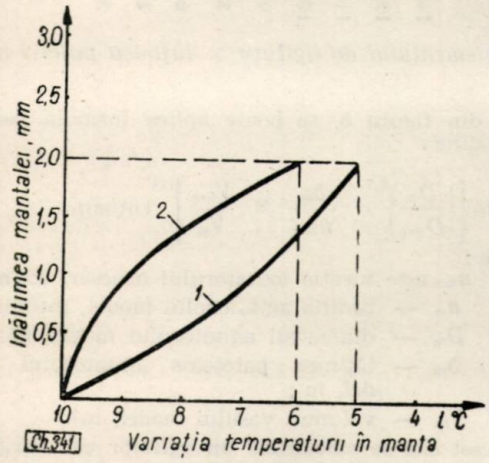


Fig. 6 :
1 – amestecare cu agitator şi spărgător de vîrtej ; *2* – barbotare cu aer 1 m³/m² vas.

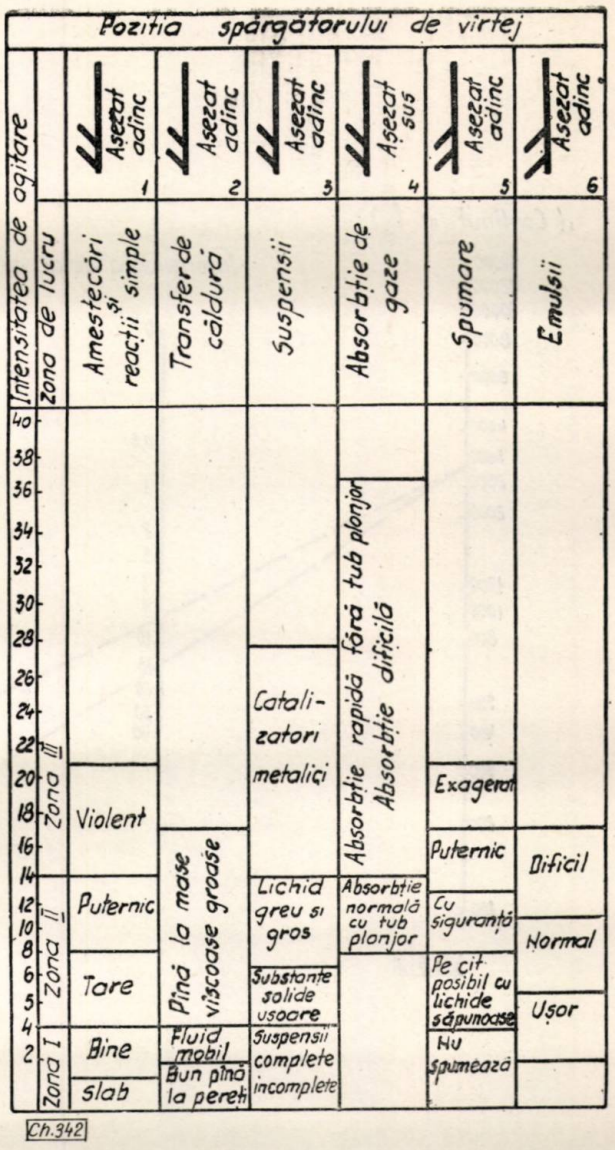


Fig. 7 :
1. Are întrebuinţări generale. 2. Se uşurează substanţial transferul caloric la lichidele cu fluiditate mare. Masele grele şi groase nu reclamă spărgător de vîrtej. 3. La nevoie, spărgător de vîrtej suplimentar ; pentru condiţii optime se recomandă ca braţele spărgătoarelor să fie în sens invers. 4. La nevoie se recomandă două spărgătoare de vîrtej cu braţele în sens invers. 5. Pentru prevenirea spumării cu efect de agitare maxim, spărgătorul de vîrtej se aşază la 150–250 mm de nivelul superior al lichidului. 6. La nevoie, spărgător de vîrtej suplimentar.

Puterea electromotorului se calculează ţinînd seamă de randamentul transmisiei şi de randamentul electromotorului.

Pentru randamentul transmisiei de 80% şi randamentul electromotorului 95%, rezultă :

$$N_{motor} = \frac{N_{ef.\,ctivă}}{\eta_t \cdot \eta_{e.m}} = 3{,}6 \text{ kW}.$$

În scara puterilor pentru electromotoare, conform NIR—171, puterea imediat superioară celei calculate este de 4 kW la 1 500 rot/min.

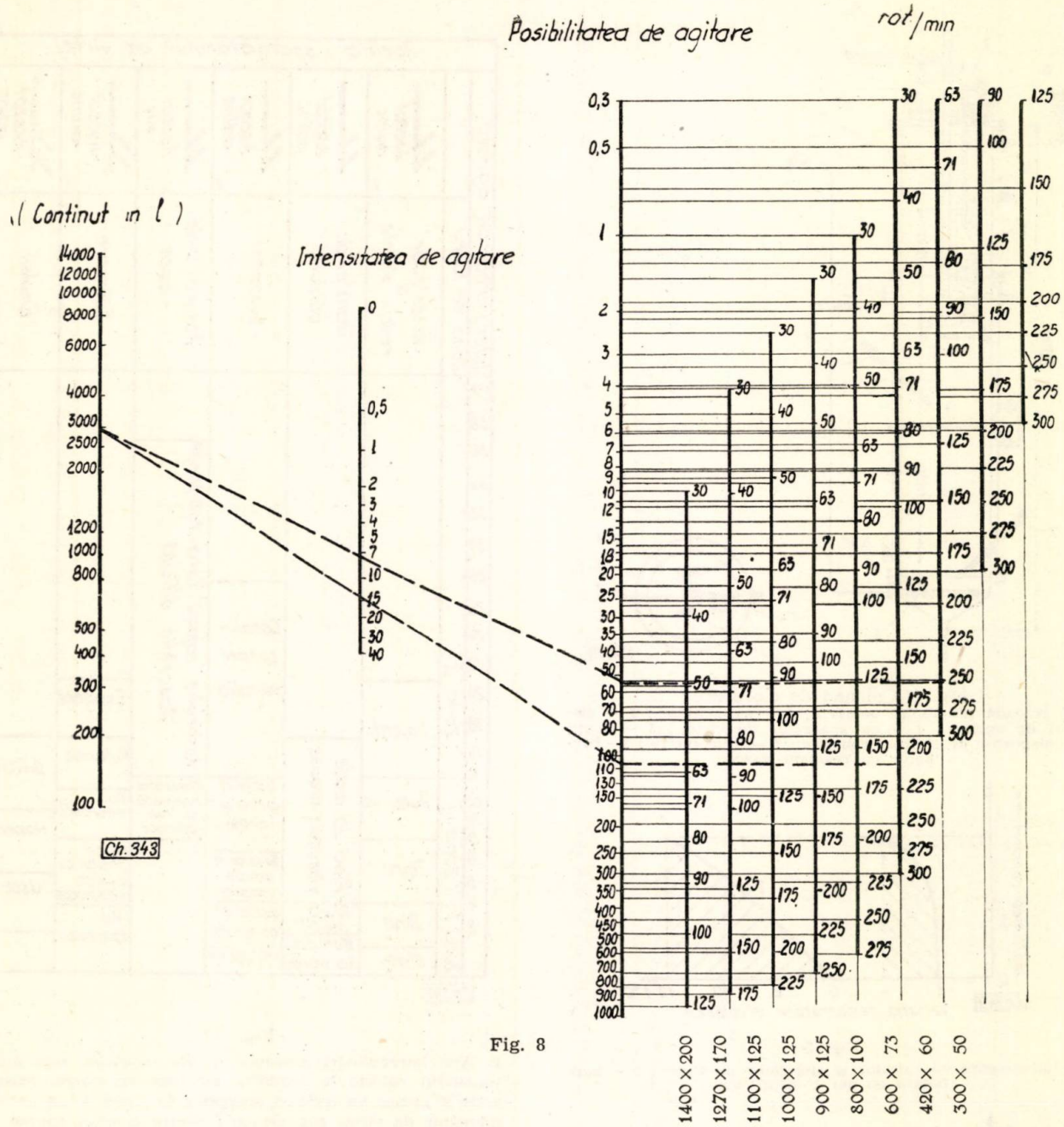


Fig. 8

[Diam. elementului de agitare × lăţimea paletei mm.]

În concluzie, conform diagramelor din figurile 7, 8, 9 şi 10, dimensiunile agitatorului cu spărgător de vîrtej sînt următoarele :

Diametrul elementului de agitare	600 mm ;
Lăţimea paletelor	75 mm ;
Turaţia agitatorului	250 rot/min ;
Puterea efectivă (conform fig. 10)	2,75 kW ;
Puterea electromotorului	4 kW/1 500 rot/min.

Dimensiunile spărgătorului de vîrtej se iau constructiv, ţinînd seamă de indicaţiile din figura 7. În cazul problemei date, dimensiunile sînt cele din figura 2.

Pentru vase care au volumul mai mare sau mai mic decît valorile date în scala volumelor din nomograma din figura 8, se poate aplica formula pentru similitudine :

$$n_{nec} = n_m \left[\left(\frac{D_m}{D_{nec}} \right)^{4,7} \times \frac{b_m}{b_{nec}} \times \frac{V_{nec}}{V_m} \right]^{1/3} \text{rot/min}, \qquad (1)$$

în care :

n_{nec} este turaţia agitatorului necesar, rot/min ;
n_m — turaţia agitatorului model, rot/min ;
D_m — diametrul agitatorului model, m ;
b_m — lăţimea paletelor agitatorului model, m ;
V_m — volumul vasului model, m³.

În acest caz se calculează un agitator cu spărgător de vîrtej cu ajutorul diagramelor pentru condiţiile date de problemă, dar la un volum ales cuprins în scala valorilor nomogramei 8.

Se determină apoi pe baza celorlalte diagrame puterea echivalentă pentru agitatorul model. Cu va-

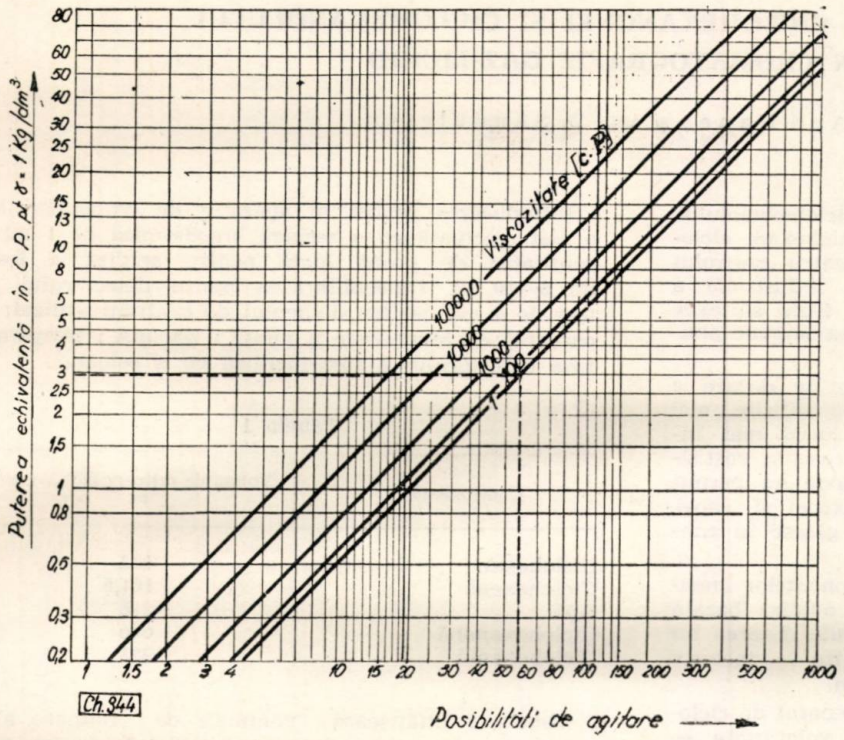


Fig. 9

loarea acestei puteri se calculează coeficientul de formă cu formula:

$$C = \frac{20.10^6 \cdot N_m}{D_m^{4,7} \cdot n_m^3 \cdot b_m \cdot \gamma \cdot \eta_1}, \qquad (2)$$

în care:

N_m este puterea echivalentă pentru $\gamma = 1$ kg/dm³ a agitatorului model cu ajutorul diagramelor, C.P.;

γ — greutatea specifică a amestecului, kg/m³;

$\eta_1' = 1$ cînd $\eta = 1$ pînă la 100 cP;

$\eta_1' = 0{,}5\ \eta^{0,15}$ pentru $\eta = 10^2$ la 10^5 cP.

Cu ajutorul coeficientului de formă calculat, se poate determina cu o precizie de $\pm$ 10% puterea necesară cu formula:

$$N_{nec} = \frac{C}{20 \times 10^6} \cdot$$

$$\cdot D_{nec}^{4,7} \cdot n_{nec}^3 \cdot b_{nec} \cdot \gamma \cdot \eta, \text{ C.P.}$$

în care

D_{nec} este diametrul elementului de agitare necesar, m;

n_{nec} — numărul de rotații pe minut pentru agitatorul necesar;

b_{nec} — lățimea paletelor pentru elementul de agitare necesar, m.

Pe baza acestei valori se trece apoi la stabilirea caracteristicilor motorului, ca în exemplul dat.

BIBLIOGRAFIE

1. Schwab A., Linck E., Chemie Ingenieur-Technik, nr. 11, 1958, p. 701.

2. Lyon E. J., Parker N. H., Chemie Eng. Progress, 32, 1954, p. 629.

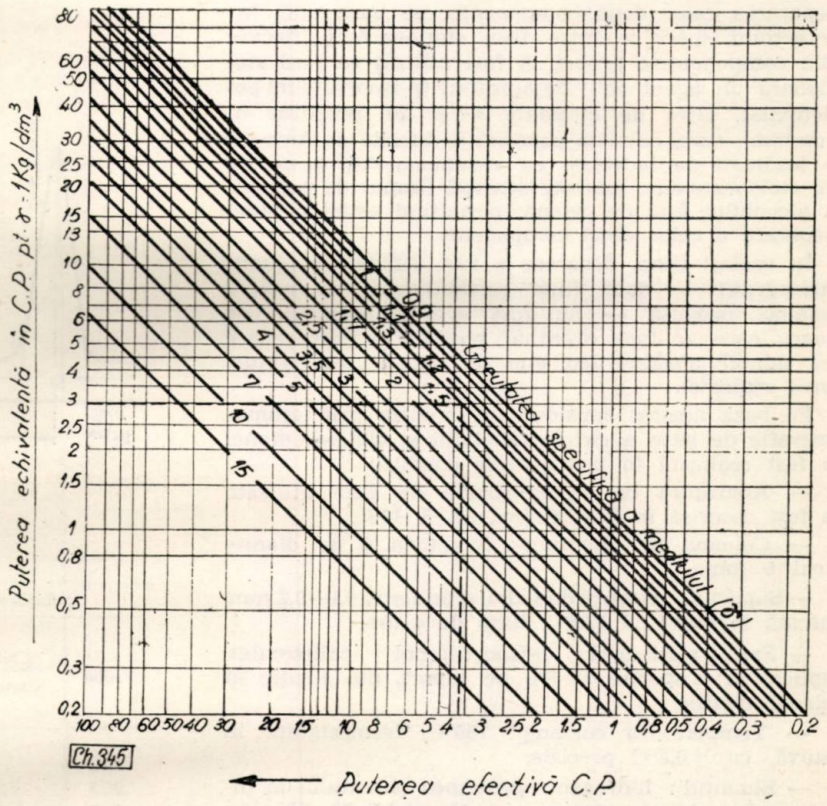


Fig. 10

DETERMINAREA CICLOHEXANONEI ŞI CICLOHEXANOLULUI PRIN CROMATOGRAFIE GAZ-LICHID

Ing. Ana Haneş şi ing. D. Săndulescu

Determinarea ciclohexanonei şi ciclohexanolului, alături de impurităţile posibile — ciclohexan, ciclohexenă şi apă — este interesantă pentru controlul produşilor intermediari, în obţinerea industrială a ε-caprolactamei — monomer pentru fibre sintetice poliamidice — deoarece policondensarea impune anumite condiţii de puritate.

Metodele chimice sau colorimetrice de dozare a ciclohexanonei şi ciclohexanolului sînt dificile, mai puţin sigure, necesită un timp de lucru mai îndelungat şi cantităţi relativ mari de reactivi costisitori ; trebuie remarcat că aceste metode nu permit determinarea ciclohexanului, ciclohexenei şi apei, mai ales cînd aceste componente se găsesc în cantităţi mici.

Pentru separarea şi dozarea componentelor menţionate a fost utilizată o metodă de analiză bazată pe cromatografie gaz-lichid, care permite dozarea lor simultană ; timpul necesar unei analize — inclusiv calculul — este de maximum 75 min.

Întrucît ciclohexanolul nu poate fi separat de ciclohexanonă prin simplă diferenţă de volatilitate — punctele de fierbere normale fiind apropiate (156°C pentru ciclohexanonă şi 160°C pentru ciclohexanol) — a fost aleasă o fază staţionară care să permită separarea celor două componente, pe baza unei interacţiuni specifice între faza staţionară şi fiecare din componentele probei. A fost utilizat ca fază staţionară un agent activ de suprafaţă (*p*-izooctilfenol polietoxilat, cifra de etoxilare $n = 20$, preparat în Icechim), care, datorită capacităţii diferite de formare a legăturii de hidrogen cu ciclohexanolul, respectiv cu ciclohexanona, măreşte sensibil timpul de reţinere a alcoolului faţă de cetonă, permiţînd astfel o bună separare a celor două componente.

În acelaşi timp, deoarece a fost utilizat ca eluant hidrogenul — dată fiind sensibilitatea sa pentru analiza propusă — au fost evitate condiţiile de lucru care ar face eventual posibilă o hidrogenare în timpul analizei (coloane de cupru, temperaturi prea ridicate).

Pe baza acestor considerente, analiza prin cromatografie de gaze a ciclohexanolului şi ciclohexanonei a fost realizată în următoarele condiţii:

— Aparatura de cromatografie de gaze utilizată a fost descrisă în Rev. Chim., nr. 5, 1961.

— Coloana de aluminiu : lungimea 4 m, diametrul 6 mm.

— Suportul: clorură de sodiu, granulaţie 0,1—0,2 mm, uscată în etuvă la 120°C, timp de 4 ore.

— Faza staţionară : *p*-izooctilfenol polietoxilat, aplicat în proporţie de 5% pe suport, din soluţie în alcool metilic.

— Temperatura coloanei: 135°C, termostatată în etuvă, cu ±0,5°C precizie.

— Eluantul : hidrogen ; presiunea eluantului la intrarea în coloană: 490 mm col. Hg, debit 38 ml/min ; gazul a fost preîncălzit înainte de intrarea în capul de introducere a probei.

Introducerea probei în aparatul de cromatografie a fost efectuată cu o seringă hipodermică de 1 ml ; cantitatea de probă luată pentru analiză a fost de 5—10 µl. Dezechilibrarea punţii detectorului a fost de 4 mV pentru domeniul de cantităţi utilizate ; curentul de alimentare a punţii : 200 mA ; temperatura detectorului a fost identică cu a coloanei.

Tabela 1

Componentă	Volum de reţinere (20°C, 1 at) ml
Ciclohexan	133
Ciclohexenă	161,5
Apă	218
Ciclohexanonă	646
Ciclohexanol	988

Tabela 1 înfăţişează volumele de reţinere ale componentelor cercetate în condiţiile de lucru. Figura 1 reprezintă cromatograma unui amestec sintetic de ciclohexan, ciclohexenă, apă, ciclohexanonă şi

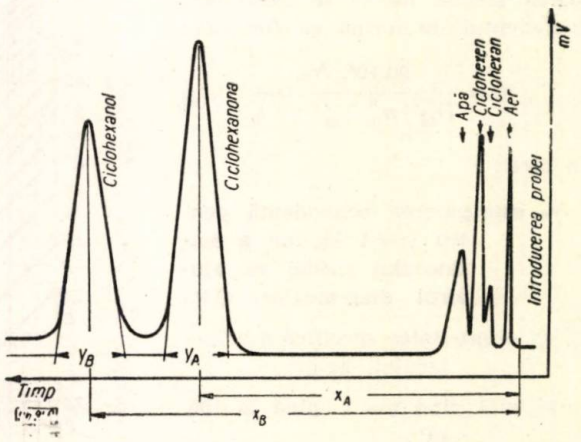


Fig. 1. Amestec sintetic.

Tabela 2

Soluţia : 1,6% ciclohexanonă şi 0,9% ciclohexanol

Probă	Ciclohexanol / Ciclohexanonă	Lăţimea vîrfului cromatografic la jumătate din înălţime, mm	
		Ciclohexanol	Ciclohexanonă
202	1,06	7,4	6,2
203	1,13	7,8	6,2
210	1,00	8,5	6,4
211	1,01	8,5	6,5
213	0,99	6,8	6,0

ciclohexanol ; din datele prezentate reiese capacitatea de separare a metodei.

Pentru verificarea reproductibilității metodei au fost executate probe paralele pe două soluții sintetice, preparate cu cantități cunoscute de ciclohexanol și ciclohexanonă, diluate în benzen ; rezultatele obținute sînt reprezentate în tabelele 2 și 3. În aceste

Tabela 3

Soluția: 1,5% ciclohexanonă și 1,6% ciclohexanol			
Probă	Ciclohexanol / Ciclohexanonă	Lățimea vîrfului cromatografic la jumătate din înălțime, mm	
		Ciclohexanol	Ciclohexanonă
220	1,13	8,2	7,5
221	1,10	9,0	6,7
240	0,97	9,0	7,5
242	1,02	9,0	6,8
248	0,94	9,0	7,5

tabele, raportul ciclohexanol : ciclohexanonă reprezintă raportul suprafețelor specifice ale celor două componente (suprafața vîrfului cromatografic corespunzătoare unui mg de substanță). Menținerea acestui raport la valori practic egale și apropiate de unitate indică imposibilitatea unor hidrogenări sau a altor reacții în timpul analizei și corespunde faptului că răspunsul detectorului are același ordin de mărime pentru cele două componente.

De asemenea, menținerea constantă a lățimii vîrfului cromatografic la jumătate din înălțime dovedește că utilizarea pentru analiză a unei cantități de probă de $\sim$ 5 µl este în concordanță cu eficacitatea optimă de separare a coloanei (cantitatea de probă corespunde primului taler teoretic al coloanei).

Eficacitatea de separare ciclohexanonă-ciclohexanol s-a calculat după ecuația cunoscută :

$$S = \frac{2(x_B - x_A)}{y_B + y_A};$$

$$S = \frac{2(122,5 - 91)}{19,7 + 198} = 1,9$$

Semnificația mărimilor x și y indicate în această ecuație este cea din figura 1.

În concluzie, metoda permite dozarea simultană a ciclohexanului, ciclohexanonei și a impurităților de ciclohexan, ciclohexenă și apă cu un consum foarte redus de reactiv, timpul de lucru fiind scurt și operațiile necesare — simple. Coloana utilizată poate fi întrebuințată pentru un număr mare de determinări, fără modificări sau regenerări ulterioare.

Institutul de cercetări chimice

COMPORTAREA β-FUROIN-OXIMEI FAȚĂ DE IONII Pt^{4+} ȘI Pd^{2+}

V. Armeanu, C. Ambruș și D. Camboli

În continuarea lucrărilor anterioare privind reacțiile pe care β-furoin-oxima le dă cu unii ioni [1, 2, 3, 4], studii întreprinse în cadrul capitolului mai vast „Comportarea aciloin-oximelor față de diferiți ioni", această notă prezintă reacția β-furoin-oximei cu ionii de Pt^{4+} și Pd^{2+}.

Condițiile de lucru sînt asemănătoare celor menționate în lucrările referitoare la acest reactiv. Dintre cele patru moduri de lucru obișnuite în microanaliză — pe placă de porțelan, pe lamă de microscop, în microeprubetă și pe hîrtie de filtru — procedeul pe hîrtie de filtru este cel mai potrivit, sensibilitatea reacțiilor fiind mai mare.

Încercările au fost efectuate pe hîrtie analitică cantitativă bandă albastră, aplicîndu-se o picătură din soluția sării ionului respectiv cu o pipetă calibrată ; hîrtia a fost uscată prin ținere deasupra flăcării unui bec cu gaze, spre a preîntîmpina întinderea prea mare a soluției și deci diluarea ei ; apoi s-a adăugat o picătură dintr-o soluție alcoolică 3% de β-furoin-oximă și s-a expus la vapori de amoniac, ținînd hîrtia de filtru deasupra unei sticle cu amoniac concentrat. În cazul ionului Pd^{2+}, reacția este pozitivă și în mediu acid (în loc de a se expune la vapori de NH_3, hîrtia de filtru se expune acțiunii HCl gazos).

S-a constatat — ca și în cazul altor ioni — că ordinea de adăugare a reactivilor are un rol foarte important, ordinea menționată permițînd realizarea unei sensibilități optime.

În cazul ionului Pt^{4+} apare o colorație portocalie, iar în cazul ionului Pd^{2+} — o colorație cafenie deschisă.

Determinarea limitei de diluție

Soluțiile sărurilor de Pt^{4+} și Pd^{2+} conțin 1 mg din cationii respectivi/ml. Pipeta cu care s-a lucrat a dat 51 picături/ml, deci fiecare picătură din soluțiile inițiale conține 19 γ cation. Diluîndu-se soluțiile, s-a ajuns la limita de percepere a reacțiilor, cînd picătura conține 0,001γ Pd și 0,01γPt.

Calculîndu-se limita de diluție după formula cunoscută :

$$D = \frac{P}{V_{ml} \cdot 10^6} = \frac{1}{\frac{V_{ml} \cdot 10^6}{P}},$$

în care P este limita de percepere a reacțiilor, s-au găsit următoarele valori :

$$D_{Pt} = 0,5.10^{-6};$$

$$D_{Pd} = 0,5.10^{-7}.$$

Reacțiile menționate în tratatele de analiză calitativă pentru ionii Pt^{4+} și Pd^{2+} au sensibilitatea de ordinul a 10^{-4} pînă la 10^{-5}.

Concluzii

1. Reacția de culoare a β-furoin-oximei a fost extinsă și la ionii de Pt^{4+} și Pd^{2+}.

2. S-a constatat că reacţiile de culoare respective sînt influenţate de ordinea de adăugare a reactivilor şi s-a ales modul optim de lucru, pe hîrtie de filtru, în ordinea : o picătură din soluţia ionului respectiv, o picătură din soluţia alcoolică 3% de β-furoin-oximă şi expunere la amoniac vapori, iar în cazul Pd^{2+}, şi la acţiunea acidului clorhidric gazos.

3. Limitele de diluţie au fost determinate, calculîndu-se ordinul lor de mărime.

4. Nota de faţă, reprezentînd o continuare a lucrărilor anterioare cu β-furoin-oxima, face parte din studiul general referitor la comportarea β-furoin-oximei faţă de ionii din toate grupele sistemului periodic, studiu în curs de elaborare.

BIBLIOGRAFIE

1. Armeanu V., Camboli D., Iancu C., O nouă metodă sensibilă pentru decelarea cobaltului. Rev. Chim., 1958, nr. 4, p. 218—219.
2. Armeanu V., Camboli D., Iancu C., Une nouvelle méthode sensible pour déceler le nickel. Bull. Instit. Polit. Bucarest, *20* fasc. 2, p. 81—83.
3. Armeanu V., Camboli D., Iancu C., Une nouvelle méthode sensible pour déceler le fer trivalent. Bull. Instit. Polit. Bucarest, *20*, fasc. 2, p. 85—87.
4. Armeanu V., Camboli D., Comportarea β-furoin-oximei faţă de ionii de Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}. Rev. Chim. 1959, nr. 9, p. 529—530.

DETERMINAREA CANTITATIVĂ DE ORIENTARE A UNOR METALE RARE DIN MINEREURI CU AJUTORUL SECTORULUI ROTATIV CU TREPTE

Chim. St. Mihalka
Trustul Minier Baia-Mare
Laboratorul central

Analiza cantitativă de orientare a minereurilor este foarte răspîndită. Metodele cunoscute * se aplică pentru determinarea mai multor elemente, cînd nu se cere o precizie mare. Precizia acestor metode variază între ± 15 şi 50%.

Pe baza lucrărilor lui Kler a fost elaborată o metodă de analiză cantitativă, de orientare, a minereurilor, folosind sectorul rotativ cu trepte pentru determinarea Ti, V şi W.

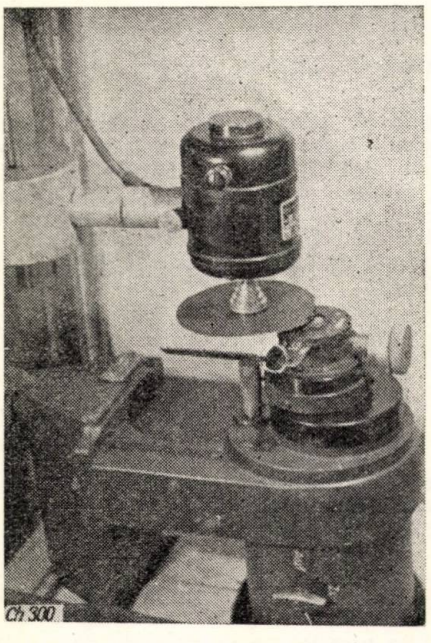


Fig. 1. Domeniul de apariţie V = 3 185,39 Å.

Principiul metodei este următorul : spectrele probelor şi ale etaloanelor se fotografiază printr-un sector rotativ cu trei trepte. Diagrama de lucru se construieşte pe baza dispariţiei liniei analitice a elementelor de cercetat în diferite trepte ale sectorului rotativ, în funcţie de concentraţie. Căutînd în spectrul probei de analizat treapta în care linia analitică a elementului nu mai apare, se poate aprecia concentraţia elementului de cercetat.

Folosirea sectorului rotativ pentru rezolvarea unor probleme de analiză cere respectarea unor condiţii importante. În primul rînd, cînd se lucrează cu surse de lumină de acţiune discontinuă scînteie sau arc de curent alternativ, pentru a se evita efectul stroboscopic, perioada de rotaţie a sectorului nu trebuie să fie multiplu al perioadei curentului de la reţea. În al doilea rînd, frecvenţa de întrerupere a luminii sursei trebuie să depăşească frecvenţa critică la care efectul de intermitenţă nu se mai manifestă. În al treilea rînd, pe toată înălţimea ei fanta trebuie uniform iluminată.

Sectorul utilizat este un disc de carton înnegrit, cu raza de 50 mm ; pe circumferinţa acestuia se taie trei zone concentrice, fiecare de 1 mm înălţime. Prima zonă se taie pe jumătate de circumferinţă (180°), a doua pe un sfert (90°) iar a treia pe o optime (45°). Factorul de treaptă este egal cu doi.

* Harvey C. E., O metodă spectrografică de analiză semicantitativă (A method of semi-quantitative spectrographic analysis) A. R. L. Glendale, California, 1947.
Addink N. W. H., Rec. Trav. Chim. 1948, *67*, p. 690.
Marks G. W., Hall H. T., U.S. Bur. Mines Rep. Invest., 1946, p. 3965.
Marks G. W., Jones R., U.S. Bur. Mines Rep., Invest., 1948, p. 4363.
Mitchell R. L., Technical Communication of the Commonwealth Bureau of Soil Sciens, Harpendent, England, nr. 44, 1948.
Indicenko A., D.A.N., SSSR, 1955, v. 100, nr. 4.
Klen N. N., Lucrările consfătuirii unionale despre spectroscopie, Izvestia Akad. Nauk SSSR, Seria fizică, 1955, vol. XIX, nr. 1—2.
Ahrens L. H., Spectrochemical analysis. Addison-Wesley Publishing Co. Cambridge, 1955.
Sawter R., Experimental spectroscopy, New-York, 1951.
Katcenkov S. M., Analiza spectrală a minereurilor, Gostoptehizdat, 1957.

Discul se prinde pe axul unui motor de 220 V a cărui viteză de rotaţie se reglează cu ajutorul unui potenţiometru.

Pentru a evita efectul stroboscopic şi pentru a ţine seamă de frecvenţa critică a fost stabilită viteza de rotaţie 720—730 rot/min. La această viteză de rotaţie, frecvenţa de întrerupere este atît de mare încît efectul de intermitenţă nu mai există.

Aşezat pe un călăreţ, motorul cu discul profilat se aduce în faţa fantei spectrografului, cît mai aproape de acesta (fig. 1). Înălţimea fantei se potriveşte la 5 mm. Sectorul se aşază în aşa fel încît peste prima treaptă să mai rămînă o porţiune de 1 mm neslăbită. Lăţimea fantei este 0,010 mm. Pentru iluminarea uniformă a fantei a fost utilizată iluminarea cu trei lentile, formarea imaginei intermediare. Distanţa între sursa de lumină, lentile şi fantă se potriveşte pentru lungimea de undă medie a liniilor analitice ale Ti, V şi W.

Spectrele au fost înregistrate cu un spectrograf de cuarţ de tipul „Q-12" Zeiss, pe plăci Agfa Blau Extrahart, cu expunere de trei min. Plăcile se developează într-un revelator de contrast metol-hidrochinonă, timp de un minut.

Praful de minereu — amestecat în proporţie de 1 : 1 cu praf de cărbune, în cantitate de 70 mg — se aşază în cavitatea unui electrod de cărbune cu diametrul 7 mm. Dimensiunile cavităţii sînt : 5 mm adîncime şi 3 mm diametru interior. Electrodul celălalt a fost strunjit în formă de trunchi de con. Distanţa între electrozi se menţine la 3 mm.

Probele au fost excitate cu arc de curent alternativ de 9 A. Probele etalon se confecţionează pe bază de minereu fără elemente de determinat, prin adăugarea de TiO_2, V_2O_5 şi WO_3. Etaloanele cu 1% element, pregătite, se diluează cu bază pură pentru a obţine etaloane de 0,1 ; 0,01 şi 0,001%. Etaloanele se analizează în condiţii identice cu probele de analizat.

Ţinînd seamă de concentraţia diferită a elementelor de determinat în probele de cercetat au fost utilizate linii de intensitate diferită pentru construirea diagramei de lucru.

La determinarea titanului între 0,001 şi 0,01% a fost utilizată linia Ti^9 3 241,98 Å ; la 0,01—0,1% şi peste această valoare a fost folosită linia Ti^5 2 644,2 Å. Între valori de 0,001—0,01%, vanadiul se determină pe baza dispariţiei liniei V^9 3 185,39 Å iar peste 0,01% pe baza liniei V^7 4 379,23 Å. Concentraţiile de wolfram între 0,01 şi 0,1% au fost determinate pe baza dispariţiei liniilor W^7 2 896,44 Å şi W^5 2 896,00 Å.

Tabela 1

Nr. crt.	Proba	Titan		Wolfram	
		chimic	spectral	chimic	spectral
1	Minereu 560	0,10	0,1		
2	Minereu 591	0,08	0,1		
3	Minereu 594	0,10	0,1		
4	Minereu 595	0,13	0,1		
5	Minereu 600	0,17	0,2		
6	Minereu 385			0,16	0,02
7	Minereu 356			0,05	0,07
8	Minereu 286			0,06	0,1
9	Minereu 317			0,11	0,1
10	Minereu 302			0,016	0,01

Precizia metodei variază între ± 30 şi 40% ; pentru scopurile noastre această precizie este satisfăcătoare. Pentru verificarea exactităţii metodei au fost executate paralel analize spectrale şi chimice. Rezultatele sînt trecute în tabela 1. Figura 2 reprezintă o diagramă de lucru pentru determinarea vanadiului, construită pe baza spectrului alăturat.

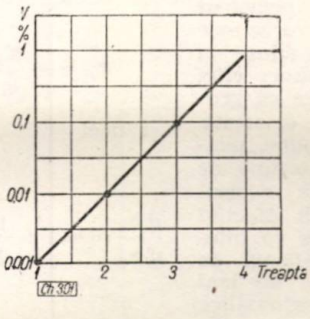


Fig. 2

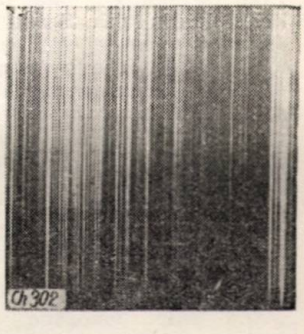


Fig. 3

În vederea ridicării nivelului tehnic al inginerilor şi tehnicienilor din ramurile chimie-metalurgie, filiala regională ASIT Maramureş, cu sprijinul secţiei de chimie din cadrul Consiliului Central ASIT, a organizat în primele luni ale anului 1961, la Baia-Mare, următoarele cicluri de conferinţe :

I. **Probleme de mecanizare şi automatizare**

„Despre automatizarea proceselor industriale — noţiuni generale, aparataj" — ing. Victor Crăciunoiu de la întreprinderea „Automatica" — Bucureşti ;

„Automatizări în metalurgia neferoasă şi chimie" — ing. Ioan Grigoriu de la IPROCHIM — Bucureşti ;

„Posibilităţi de automatizare în cadrul întreprinderilor chimico-metalurgice din Baia-Mare" — ing. Emeric Szabo de la uzina „1 Mai" Baia-Mare.

II. **Probleme de coroziune**

„Coroziunea utilajului chimic — cauze şi efecte tehnico-economice" — conf. Gheorghe Haghimaş de la Institutul politehnic — Bucureşti ;

„Combaterea coroziunii în industria chimică" — ing. Lazăr Schwartz de la I.I.S. „Anticorozivul" — Bucureşti.

III. **Aplicarea izotopilor în industria chimico-metalurgică**

Ing. Florin Bunuş, de la ICECHIM — Bucureşti.

În semestrul II al anului 1961 se vor ţine următoarele conferinţe :

IV. **Operaţii şi procese tehnologice moderne**

„Ventilaţie şi transport pneumatic", „formule concrete de dimensionare" — ing. Mihai Giroveanu de la IPROCHIM — Bucureşti ;

„Măcinare fină, separatoare pneumatice" — prof. Gheorghe Vanci de la Institutul politehnic — Bucureşti ;

„Metode moderne de separare a fazelor solid gaz" — ing. Mihai Giroveanu de la IPROCHIM — Bucureşti ;

„Purificarea metalelor prin topire zonală" — prof. Ştefan Mantea de la Institutul politehnic — Bucureşti ;

„Folosirea schimbătorilor de ioni în industrie — teorie şi aplicaţii" — prof. Tudor Ionescu de la Institutul politehnic — Bucureşti ;

„Tehnica fluidizării în industria anorganică" — ing. Florin Olaru de la uzinele ICHECHIM — Bucureşti ;

„Procedee noi în metalurgia neferoasă" — ing. Ioan Vişa din Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei.

E. Ruckenstein: **Observaţii privind cinetica schimbului de ioni în granule**

Procesul de schimb de ioni în granule este în general reprezentat cu ajutorul unui model de difuziune. Cu alte cuvinte, dacă considerăm o granulă sferică care conţine contraionul A şi o punem în contact cu o soluţie electrolitică care conţine contraionul B, schimbul de ioni constă, în această reprezentare, din interdifuziunea între cei doi contraioni prin structura de gel care se formează în urma umflării granulei cu solvent. S-a menţionat în ultima vreme şi faptul că fluxul de difuziune este însoţit de un flux datorit potenţialului electric generat de ioni [1]. Teoriile existente implică însă, printre altele, presupunerea că grupele ionogene ale schimbătorului de ioni sînt total disociate în lichidul din gel. Scopul principal al notei noastre este să precizeze modificările care trebuie aduse în ecuaţiile fundamentale atunci cînd se renunţă la presupunerea că grupele ionogene sînt total disociate. O astfel de problemă se pune, pentru că valorile cu două ordine de mărime mai mici găsite experimental pentru coeficienţii efectivi de difuziune (vezi mai jos ce înţelegem prin coeficientul efectiv de difuziune) în schimbătorii de ioni avînd grupe ionogene carboxilice faţă de cei cu grupe ionogene sulfonice au fost explicate pe baza gradului de disociere redus al grupelor carboxilice.

1. Să stabilim o expresie pentru fluxul de ioni ţinînd seamă de faptul că grupele ionogene nu sînt total disociate (cu alte cuvinte contraionii nu se găsesc numai în lichidul din gel ci şi în reţea). Ne folosim în acest scop pentru fluxul unui ion de specie i de ecuaţia lui Nernst şi Planck:

$$\Phi_i = -D_i(\mathbf{grad}\, c_i + z_i c_i \frac{F}{RT}\, \mathbf{grad}\, \varphi), \tag{1}$$

în care D_i reprezintă coeficientul de difuziune a componentului i, c_i — concentraţia componentului i, ($i = A, B$) z_i — sarcina electrică a ionului, F — numărul lui Faraday, R — constanta universală a gazelor, T — temperatura în °K şi φ — potenţialul electric generat de ioni.

Ecuaţiei (1) trebuie să-i adăugăm şi ecuaţiile suplimentare

$$z_A c_A + z_B c_B = -z_R c_R, \tag{2}$$

$$z_A \Phi_A + z_B \Phi_B = 0, \tag{3}$$

care sînt consecinţe ale condiţiei de electroneutralitate şi de curent electric nul. Concentraţia c_R reprezintă concentraţia ionilor fici de tipul $-COO^-$ sau $-SO_3^-$. Menţionăm că prezenţa co-ionului nu a fost luată în consideraţie.

Ecuaţiile (1) şi (3) ne conduc la:

$$\Phi_A = -D_A \frac{D_B z_B^2 c_B - D_B z_A z_B c_A \dfrac{dc_B}{dc_A}}{D_A z_A^2 c_A + D_B z_B^2 c_B} \mathbf{grad}\, c_A = -D_{A,e} \mathbf{grad}\, c_A, \tag{4}$$

unde coeficientul $D_{A,e}$ este un coeficient efectiv de difuziune*.

Dacă grupele ionogene sînt total disociate, concentraţia c_R este constantă şi ecuaţia (2) poate servi la exprimarea concentraţiei c_B funcţie de concentraţia c_A. Să stabilim o relaţie între c_A şi c_B şi atunci cînd disocierea nu este totală. Pentru simplicare, considerăm cazul schimbului mono-monovalent. Să notăm cu c_{RA} şi c_{RB} concentraţiile componenţilor RA şi RB, componenţi legaţi în reţea, şi să aplicăm legea acţiunii maselor echilibrelor, considerate în sistem quasi-omogen,* $RA \rightleftarrows A^+ + R^-$ şi $RB \rightleftarrows B^+ + R^-$. Avînd în vedere faptul că viteza reacţiilor ionice este foarte mare, nu comitem o eroare prea mare dacă considerăm în fiecare punct al sistemului realizat echilibrul termodinamic.

$$c_R c_A = K_A c_{RA} \text{ şi } c_R c_B = K_B c_{RB} \tag{5}$$

Pe de altă parte, avem:

$$c_R + c_{RA} + c_{RB} = c_0 = \text{const.}$$

$$\text{şi } c_R = c_A + c_B \tag{6}$$

Din aceste ecuaţii, rezultă:

$$c_R = -\frac{K_B}{2} - \frac{c_A}{2}\left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right) + \sqrt{\left[\frac{K_B}{2} + \frac{c_A}{2}\left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right)\right]^2 + K_B c_0} \tag{7}$$

şi deci

$$\frac{dc_B}{dc_A} = -1 + \frac{1}{2}\left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right)\left\{\left[\frac{\left[\frac{K_B}{2} + \frac{c_A}{2}\left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right)\right]^2}{K_B c_0 + \left[\frac{K_B}{2} + \frac{c_A}{2}\left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right)\right]^2}\right]^{1/2} - 1\right\} \tag{8}$$

2. În cazul schimbului izotopic, $K_A \approx K_B = K$ şi $D_A \approx D_B = D$. Coeficienţii efectivi de difuziune devin independenţi de concentraţii şi egali cu coeficienţii de difuziune. Concentraţiile componenţilor RA sau RB sînt proporţionale cu concentraţia ionilor liberi. Se poate arăta uşor că gradul de saturare U este dat în cazul schimbului izotopic de expresia:

$$U = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{Dt\pi^2 n^2}{r_0^2}\right) \approx \left[1 - \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{r_0^2}\right)\right]^{1/2} \tag{9}$$

care coincide cu aceea obţinută de Boyd şi Vermeulen în ipoteza unei disocieri totale. În ecuaţia (9), t reprezintă timpul şi r_0 raza granulei.

3. Dacă $K_A \approx K_B$, însă $D_A \neq D_B$, atunci concentraţia c_R este constantă, iar coeficientul efectiv de difuziune este dat de expresia obţinută de Helfferich în ipoteza disocierii totale. Deoareace concentraţiile componenţilor RA sau RB sînt în acest caz proporţionale cu concentraţia ionilor liberi, A sau B, se ajunge uşor la concluzia că gradul de saturare poate fi aproximat printr-o expresie de aceeaşi formă cu aceea propusă de Helfferich în ipoteza disocierii totale

$$U = [1 - \exp(f_1(\alpha)\tau + f_2(\alpha)\tau^2 + f_3(\alpha)\tau^3)]^{1/2}, \tag{10}$$

în care pentru forma funcţiunilor f_1, f_2 şi f_3 se va vedea [1]. În ecuaţia (10)

$$\tau = \frac{D_A t}{r_0^2} \text{ şi } \alpha = \frac{D_A}{D_B}.$$

Pentru valori suficient de mici ale timpului t, $\tau \ll 1$ şi termenii care conţin pe τ^2 şi τ^3 pot fi neglijaţi în comparaţie cu primul termen.

* Remarcăm că $D_{A,e}$ este constant dacă între c_A şi c_B există o dependenţă de o anumită formă.

* Există şi alte posibilităţi de a trata echilibrul dintre ionii liberi şi „ionii fixaţi". Aceste posibilităţi vor fi discutate în lucrarea in extenso. Remarcăm, de asemenea, că sînt posibile şi formulări ale problemei schimbului de ioni pe baza unei difuziuni însoţite de o reacţie chimică.

În aceste cazuri, ecuația (10) capătă forma ecuației (9) și este posibilă introducerea unui coeficient mediul de difuziune efectivă

$$\overline{D_e} = -D_A \frac{f_1(\alpha)}{\pi^2}.$$

Coeficientul mediu de difuziune efectivă pentru schimbul invers $D_{e,i}$ are valoarea :

$$\overline{D}_{e,i} = -D_B \frac{f_1\left(\frac{1}{\alpha}\right)}{\pi^2}.$$

Pentru valori mai mari ale timpului t, se poate introduce pentru a menține o formă similară cu ecuația (9) un coeficient D_e care, după cum rezultă dacă se ține seamă de forma funcțiunilor f_1 și f_2, scade lent cu timpul. Pentru a ne face o idee despre ordinul de mărime al lui τ, menționăm că în cazul schimbului Hidrogen-Litiu valoarea lui τ corespunzătoare timpului de înjumătățire este 0,01.

4. În cazul general, coeficientul efectiv de difuzie depinde de constantele de echilibru K_A și K_B, iar concentrațiile ionilor fixați în rețea nu sînt proporționale cu concentrația ionilor liberi, ceea ce complică stabilirea unei expresii pentru gradul de saturare. Dacă însă

$K_B \gg c_A \left(\frac{K_B}{K_A} - 1\right)$, atunci $c_R \approx$

$\approx$ const. și $\frac{d c_B}{d c_A} \approx -(1+m) =$ const.

Ecuația de transfer poate fi scrisă în acest caz sub aceeași formă cu ecuația neliniară a lui Helfferich [1], cu deosebirea că în locul lui $b = \frac{z_A}{z_B} - 1$ apare m.

Este deci posibil ca și în acest caz să se scrie pentru U o expresie de forma expresiei (10) și în anumite condiții să se introducă un coeficient mediu de difuziune efectivă.

Subliniem încă și faptul că natura grupelor ionogene influențează coeficientul de difuziune efectivă și prin intermediul coeficienților de difuziune D_A și D_B. Acești din urmă coeficienți depind, printre altele, de gradul de umflare care este determinat la rîndul său de gradul de reticulare, de natura solventului, a ionilor și a grupelor ionogene.

Deci, considerente teoretice duc la concluzia că există numeroase cazuri în care schimbul de ioni în granule poate fi reprezentat cu ajutorul unui model de difuziune, coeficientul de difuziune fiind însă un coeficient mediu de difuziune efectivă care depinde de numeroși parametri.

De altfel cercetările experimentale cunoscute arată că în general un model de difuziune reprezintă, într-un mod satisfăcător, cinetica schimbului de ioni în granule.

5. Dacă raportul dintre raza ionului (hidratat) și lărgimea microporozităților deschise este suficient de mic, este posibil să apară o rezistență suplimentară în viteza schimbului de ioni, determinată de difuziunea către pereții solizi ai microporozităților. În cazul schimbătorilor de ioni, acest efect este, în general, puțin important. Remarcăm însă că el poate deveni important în cazul altor geluri, pentru care proporția de lichid față de solid este suficient de mare.

BIBLIOGRAFIE

[1] F. Helfferich și colab., J. Chem. Physics, *28*, 418, 1958 ; *29*, 1064, 1958. F. Helfferich, Ionehaustauscher, 1959.

Institutul politehnic București

PROTECȚIA MUNCII

APARAT PENTRU VERIFICAREA CAPACITĂȚII DE LUCRU A POMPELOR DE DETECȚIE

Ing. N. N. Dumitrescu

Institutul de cercetări științifice pentru protecția muncii al Consiliului Central al Sindicatelor

Problema dozării rapide a gazelor și vaporilor toxici sau explozivi prezintă o importanță deosebită pentru cunoașterea gradului de periculozitate a atmosferei locului de muncă ; aceasta permite aplicarea imediată a măsurilor corespunzătoare de tehnică a securității și protecție a muncii, necesare pentru evitarea intoxicațiilor și accidentelor. Dispozitivele de dozare rapidă care folosesc tuburile de detecție și principiul de funcționare a acestora au fost descrise în numerele trecute ale acestei reviste. Pompele pentru detecția gazelor și vaporilor nocivi din atmosfera locurilor de muncă fac parte din categoria acestor dispozitive de dozare rapidă ; ele contribuie într-o măsură tot atît de mare ca și tuburile de detecție la exactitatea rezultatelor obținute prin această metodă.

Condiția principală cerută unei pompe de detecție, indiferent de principiul ei constructiv, este aceea de a avea o capacitate de lucru constantă. Micșorarea capacității de lucru a pompei conduce la obținerea unor rezultate eronate, mai mici decît în realitate, datorită cărora muncitorii minimalizează pericolul existent, care poate provoca intoxicații și accidente.

Capacitatea de lucru a pompei de detecție este funcție de etanșeitatea supapelor și garniturilor, precum și de integritatea burdufului, a corpului pompei sau a membranei. Verificarea capacității de lucru a pompei de detecție asigură buna ei funcționare, respectiv rezultatele corecte.

Cauzele care produc micșorarea capacității de lucru sînt următoarele :

— urme de praf la supape, pierderea elasticității supapelor prin îmbătrînirea materialului ;

— reducerea elasticității arcurilor supapelor prin coroziune ;

— uscarea garniturilor pistonului, îmbătrînirea burdufului sau membranei și fisurarea lor ;

— coroziunea corpului pompei, cu depunere de săruri și eventual fisuri ;

— îmbătrînirea garniturilor de etanșare de la locașul tubului de detecție.

Verificarea capacității de lucru a pompei de detecție se face introducînd în acest locaș un tub de sticlă de același diametru cu tubul detector, care se leagă cu aparatul prin intermediul unui furtun de cauciuc.

Îndepărtînd cauzele care micșorează capacitatea de lucru a pompei de detecție, aceasta revine la capacitatea inițială. În caz contrar, va trebui aplicată o corecție de care se va ține seamă la numărul de pompări, respectiv la cantitatea de aer viciat absorbit sau refulat prin tubul de detecție ; această din urmă soluție nu este însă recomandabilă.

O altă condiție, mai puțin importantă, care se realizează fie prin sistemele capilare interioare ale pompei de detecție, fie prin jena tuburilor de detecție, fie prin ambele mijloace, este debitul constant. Acesta influențează asupra zonei de coloratie în tubul de detecție, funcție de viteza de reacție și sensibilitatea reactivului. Datorită acestui fapt se recomandă mișcarea uniformă a pistonului pompei sau a burdufului, într-un timp dat, pentru ca astfel cel care face dozarea rapidă să reproducă întocmai mișcările și timpii efectuați cu ocazia etalonării tubului detector la camera de gaze.

Pentru folosirea în condiții optime a dispozitivelor de dozare rapidă, se impune deci verificarea periodică a capacității lor de lucru și respectarea instrucțiunilor de manipulare și păstrare a pompelor de detecție.

Laboratorul de chimie al Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S. a studiat și realizat un aparat pentru verificarea capacității de lucru a pompelor de detecție. Acest aparat reprezintă o îmbunătățire constructivă a aparatului D.S.I.R.

Descrierea aparatului

Aparatul (fig. 1) se compune din două părți : un bazin *3* din tablă de fier galvanizată de 1—2 mm grosime, susținut pe patru picioare *5*, care se înșurubează în suporții cu filet *4*, pentru calare, și o fiolă de sticlă *10* (fig. 2) cu un tub U în interior și două robinete.

În interiorul bazinului de tablă se găsește un perete despărțitor, care permite apei să circule pe sub el. Acest perete menține o suprafață liniștită de apă în compartimentul al doilea al bazinului, care este în legătură cu fiola *10*.

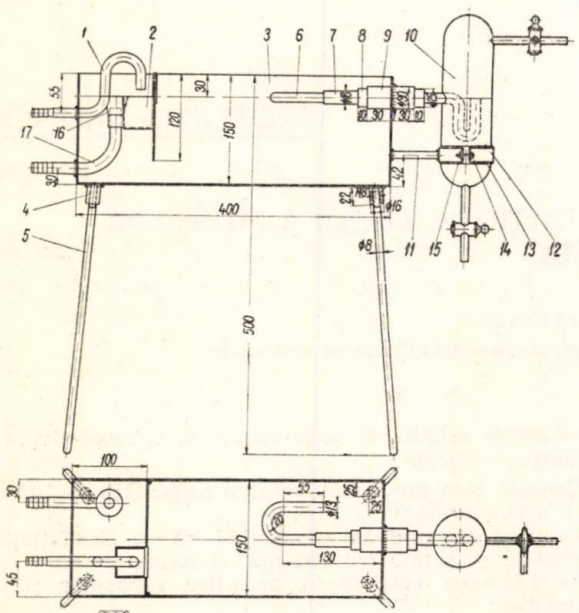


Fig. 1. Aparat pentru măsurarea capacității de lucru a pompelor de detecție a gazelor nocive :
1 — țeavă de alimentare ; *2* — cutie antival ; *3* — bazin cu perete despărțitor ; *4* — suport cu filet ; *5* — picior ; *6* — tub de sticlă ; *7* — tub de cauciuc ; *8* — dopuri de cauciuc ; *9* — stuț de legătură ; *10* — fiolă de sticlă ; *11* — suportul brățării ; *12* — brățară mobilă ; *13* — inel de cauciuc ; *14* — șurub ; *15* — piuliță ; *16* — pîlnie mobilă ; *17* — țeavă de scurgere.

În primul compartiment al bazinului se găsește dispozitivul de menținere a nivelului constant ; el se compune din țeava *1* pentru introducerea apei și țeava *17* de scurgere a apei. Ambele țevi sînt sudate de peretele bazinului. Pentru ca presiunea apei să nu influențeze asupra suprafeței liniștite a apei din compartimentul al doilea, se așază în dreptul țevii de alimentare o cutie de tablă *2*, care este susținută de peretele despărțitor. În capul țevii de scurgere *17*, se înșurubează pîlnia pentru reglarea nivelului apei în bazin.

În compartimentul al doilea al bazinului, sudat de peretele lui, se află un stuț *9*, prin care trece brațul fiolei de sticlă care se fixează în stuț cu ajutorul a

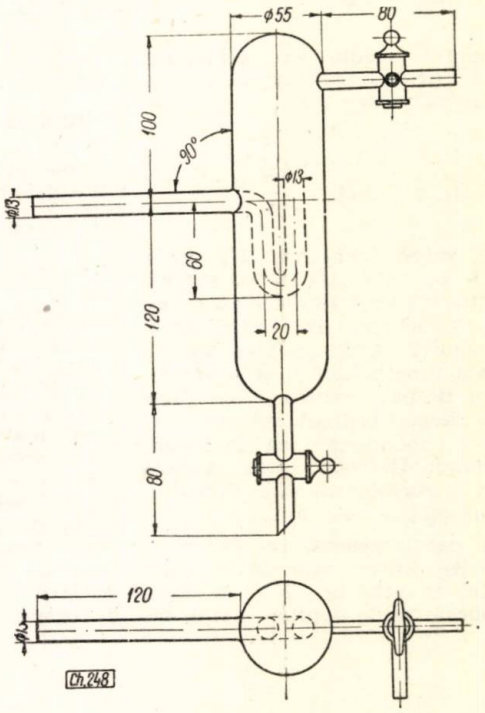


Fig. 2.

două dopuri de cauciuc *8*. De capătul brațului de sticlă care intră în bazin prin intermediul unui tub de cauciuc *7* se leagă un tub de sticlă *6*. Capătul liber al tubului *6* se rotește în tubul de cauciuc și intră sub nivelul apei atît cît este necesar. Pe același perete al bazinului se află sudată clema cu brățară pentru prindere *11*, *12* a fiolei de sticlă.

Fiola de sticlă *10* are în interior un tub U, bine calibrat ; la partea inferioară se află un robinet de scurgere, iar la partea laterală un robinet cu trei căi. Deschiderea interioară a robinetelor este de cel puțin 3 mm ϕ și corespunde riguros cu deschiderile din corpul robinetelor ($\phi \geqslant 3$ mm).

Fiola de sticlă *10* și cilindrul gradat folosit la măsurarea apei scurse din fiolă se degresează înainte de montare pe aparat.

Pregătirea aparatului pentru măsurare

Prin stuțul de alimentare *1* se introduce în bazin apă pînă la nivelul pîlniei ; se reglează apoi de la robinet debitul apei, astfel ca nivelul acesteia să rămînă constant în aparat. Se calează aparatul la orizontală prin înșurubarea picioarelor în suporți, luînd ca reper nivelul apei din bazin. Se închide robinetul de scurgere al fiolei și se deschide robinetul cu trei căi, făcîndu-se legătura între fiola *10* și pompa de detecție. Brațul liber al tubului de sticlă *6* din bazin se introduce sub apă, la o distanță minimă sub nivelul acesteia, astfel încît atunci cînd se aspiră puternic cu pompa în tubul U al fiolei să nu intre aer de loc. Cu robinetul de scurgere închis, se aspiră puternic, pînă cînd apa umple complet ambele tuburi de sticlă în U fără nici o bulă de aer. Se deschide robinetul cu trei căi, pentru a echilibra presiunea din fiolă cu cea atmosferică, fără să se desfacă legătura cu pompa. Se scurge apa din fiolă, se închide robinetul de scurgere și se reglează nivelul apei cu ajutorul pîlniei cu filet, pînă cînd nivelul apei se ridică la extremitatea brațului tubului U din fiolă, fără ca apa să curgă din fiolă. Se

face legătura fiolei cu pompa şi se repetă puternic aspiraţia. Dacă aspiraţia nu este suficient de puternică se trage la trompa de apă. Cu această încercare se mai verifică încă odată dacă nu intră aer prin tubul în U ; în caz contrar, tubul *6* se mai cufundă puţin în apă, prin rotire în tubul de cauciuc 7. Se deschide robinetul cu trei căi pentru echilibrarea presiunii cu cea atmosferică şi se scurge apa din fiolă.

Robinetul de scurgere trebuie deschis încet, pentru ca nici o picătură de apă să nu curgă din tubul U în fiolă, după echilibrarea presiunilor, în tot timpul scurgerii apei în cilindrul de măsurare. În caz contrar, rezultatul măsurării este eronat, indicînd o capacitate de lucru mai mare. Prin micşorarea nivelului apei din bazin — care se face coborînd pîlnia prin înşurubarea ei în ţeava de scurgere — această eroare se înlătură.

Coborîrea nivelului apei din bazin nu se poate face decît pînă la o anumită limită, impusă de nivelul apei din extremitatea braţului tubului U din fiolă ; în acest braţ nivelul nu trebuie să scadă. Denivelării apei în acest braţ îi corespunde o capacitate de lucru mai mică decît în realitate.

Pentru verificarea bunei funcţionări a aparatului operaţia de pompare se repetă.

Fiola de apă se goleşte în timp ce robinetul cu trei căi este deschis în atmosferă ; totodată se goleşte complet de apă şi cilindrul gradat. Se închide robinetul de scurgere a apei din fiolă, se deschide robinetul cu trei căi către pompă şi aparatul este pregătit pentru măsurarea capacităţii de lucru a pompei de detecţie.

Modul de lucru

Se pompează (aspiraţie) de la capătul cursei pistonului cu pompa de detecţie, încet, uniform, făcîndu-se o pompare în 10 secunde. Presiunea din fiolă se dezechilibrează şi apa curge din braţul tubului U în fiolă.

Se face legătura fiolei cu atmosfera prin robinetul cu trei căi, legătura cu pompa fiind întreruptă. Apa din fiolă se scurge într-un cilindru gradat corespunzător capacităţii pompei şi se observă ca din braţul tubului U să nu curgă nici o picătură de apă. După scurgerea completă a apei din fiolă în cilindru se măsoară volumul apei ; acesta reprezintă capacitatea de lucru a pompei de detecţie.

Încercarea se repetă de mai multe ori, făcîndu-se o medie a valorilor rezultate.

Pentru o pompă de 100 cm^3, devierea de la valoarea medie nu trebuie să depăşească $\pm$ 1 cm^3.

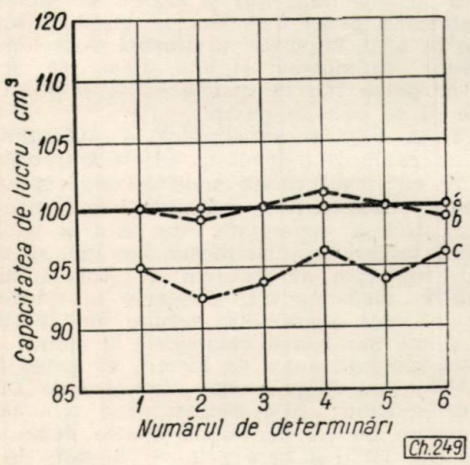


Fig. 3

În figurile 3 şi 4 sînt înfăţişate rezultatele obţinute cu acest aparat pe cîteva pompe de detecţie prezentate institutului nostru pentru verificare.

Din figura 3 se desprind următoarele concluzii, pentru pompele cu capacitatea de lucru de 100 cm^3 :

— pompele de detecţie verificate prin datele înscrise pe curba *a* şi *b* funcţionează normal ;

— pompa de detecţie verificată prin datele înscrise pe curba c are o capacitate de lucru mai mică şi este necorespunzătoare.

În figura 4 sînt prezentate datele obţinute în urma verificării capacităţii de lucru a unei pompe de detecţie de 500 cm^3 la aspiraţie.

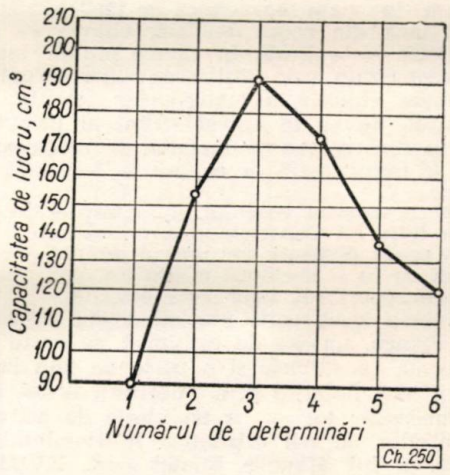


Fig. 4

Capacitatea de lucru verificată prin şase determinări cu procedeul clasic la refulare a fost constantă şi egală cu 500 cm^3. La aspiraţie însă, datorită funcţionării necorespunzătoare a supapelor şi garniturilor, capacitatea de lucru a fost sub orice critică, variind între 90 şi 190 cm^3.

În situaţia cînd pompele de detecţie se dovedesc necorespunzătoare este recomandabilă revizia integrală a pompei de detecţie şi îndepărtarea cauzelor care conduc la micşorarea capacităţii de lucru. Verificările şi intervenţiile pentru remedierea deficienţelor vor fi repetate pînă ce capacitatea de lucru **ajunge** la valoarea iniţială, prevăzută în prospect.

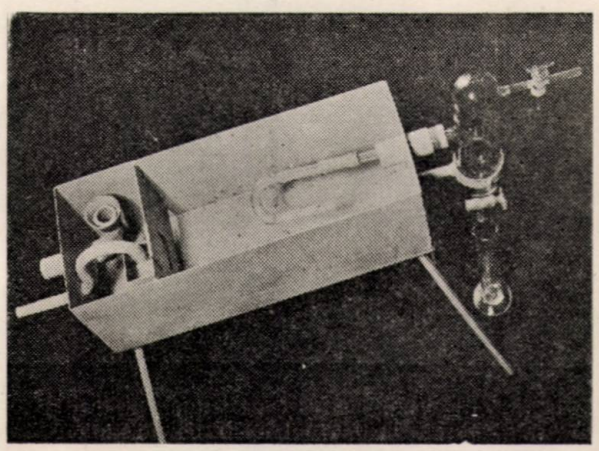


Fig. 5. Aparat pentru verificarea capacităţii de lucru a pompelor cu detecţie realizat de ICSPM.

Pentru asigurarea unor rezultate juste prin aplicarea metodei de dozare rapidă pe tuburi de detecţie se impune verificarea imediată a tuturor pompelor de detecţie aflate în uz. Aceasta este o sarcină a inspectorilor tehnici pentru protecţia muncii din cadrul consiliilor sindicale regionale şi a organelor de protecţie a muncii, administrative şi sindicale, atît din ministere, cît şi din întreprinderi ; totodată va fi urmărită generalizarea utilizării acestui aparat în toate laboratoarele de toxicologie ale fabricilor, uzinelor şi minelor care folosesc pompe de detecţie.

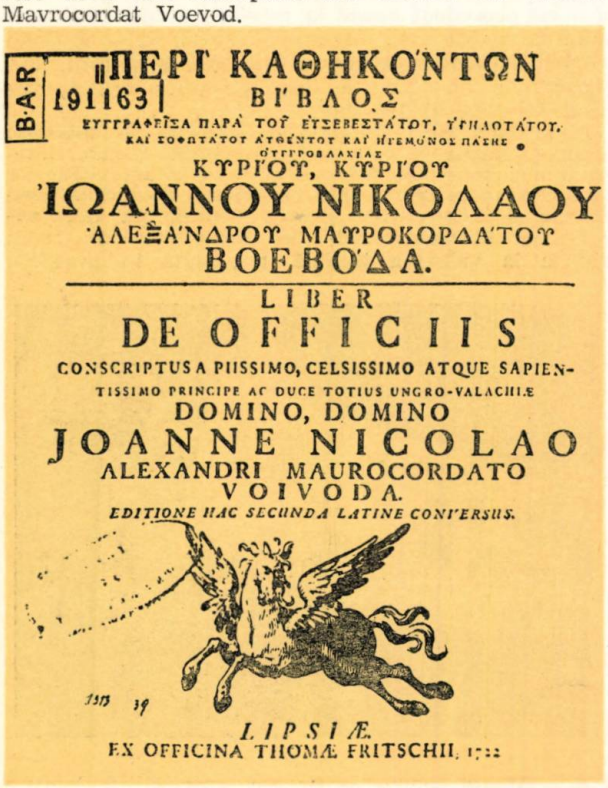
RĂSFOIND CRONICA CHIMIEI ROMÎNEŞTI...

D. Todericiu

Prezentă în viaţa economică a ţărilor romîneşti începînd încă din epoca feudală, chimia — ştiinţă şi tehnologie — aplicată în cadrul multor meşteşuguri caracterizate prin utilizarea unor procese de transformare chimică a materialelor folosite — nu se manifestă numai în cadrul strîmt al primitivelor ateliere în care se toarnă metalul, se modelează ceramica, se fermentează berea ori se formează pasta de hîrtie.

O dată cu sfîrşitul veacului al şaptesprezecelea, învăţaţi de talia lui Cantemir o amintesc sau îi aprofundează unele domenii, iar unii domnitori vin chiar în contact cu ea şi slujitorii ei într-un chip destul de original, în cuprinsul unor acte oficiale.

Istoria ne-a lăsat urma îndeletnicirilor chimice ale lui Ion Frîncu, un soi de alchimist de curte al lui Brîncoveanu, cu simbrie şi o parte de tain la masa Domnului său, hotărîte prin întăritură scrisă cu pecete domnească ; tot ea ne aminteşte de activitatea de deschizător de noi orizonturi învăţămîntului din Muntenia a lui Manolis Eliadis (sec. XVIII), dar puţine dintre „aventurile" chimiei din trecutul ştiinţei romîneşti sînt mai pline de neprevăzut şi pitoresc decît cele întîmplate sub vremea lui Nicolae Mavrocordat Voevod.



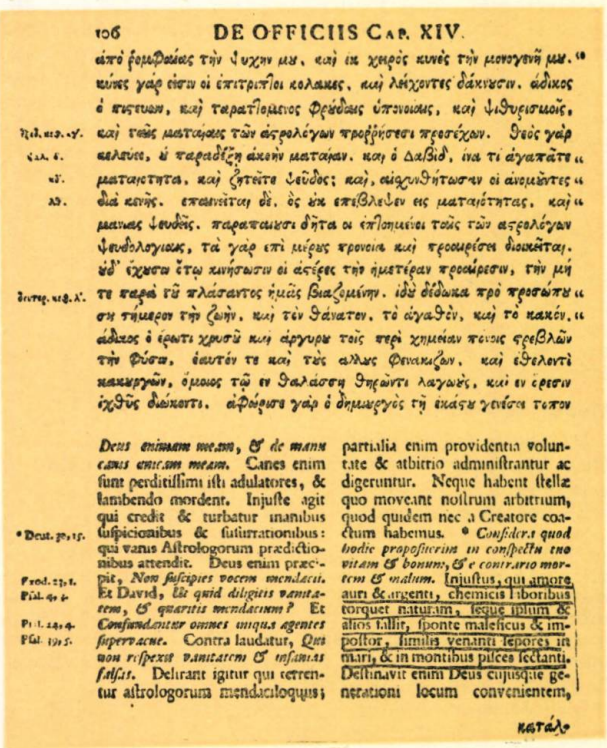
Acesta în primii ani ai veacului său s-a ilustrat prin... alungarea chimiştilor şi chimiei dinlăuntrul hotarelor ţării în care domnea.

Măsura „tare" şi „aspră", a poruncit de sîrg, tuturor acelora care se îndeletniceau cu „himicescul meşteşug", au să se desbare de el, au să şi-l ducă mai departe prin alte meleaguri...

Nemulţumit să lovească cu oprelişte aprigă activitatea „lacomilor de aur şi argint", cum îi numea pe chimişti, Mavrocordat scrie chiar împotriva lor.

Într-adevăr în anul 1722 apare în Germania la Lipsca (Leipzig) în traducerea latină, datorită lui St. Bergler şi sub titlul „Liber de oficiis" lucrarea scrisă în limba greacă, de Mavrocordat, despre ceea ce socotea el că sînt îndatoririle oamenilor („Peni casihondon").

În capitolul al XIV-lea (ediţia a II-a tipărită de T. Fritsch, p. 106) Mavrocordat atacă cu nemărginită mînie chimia şi pe slujitorii ei scriind textual :


106 DE OFFICIIS Cap. XIV.

ἀπὸ ἐρημώσεως τὴν ψυχήν μου, καὶ ἐκ χειρὸς κυνὸς τὴν μονογενῆ μου. ὅτι κύνες γάρ εἰσιν οἱ ἐπιτρίπτοι κόλακες, καὶ λάκτοντες δάκνουσιν. ἀδίκως ὁ πίστευων, καὶ ταραττόμενος φρένδας ὑποφαίνει, καὶ ψιθυρισμοῖς, καὶ τοῖς ματαίοις τῶν ἀστρολόγων προβρήσεσι προσέχων. Θεὸς γάρ κελεύει, ἡ παραδέξη ἀκοὴν ματαίαν. καὶ ὁ Δαβὶδ, ἵνα τί ἀγαπᾶτε ματαιότητα, καὶ ζητεῖτε ψεῦδος; καὶ, σύγχυθήτωσαν οἱ ἀνομοῦντες διὰ κενῆς. ἐπαινεῖται δὲ, ὃς οὐκ ἐπιβλέπει εἰς ματαιότητας, καὶ μανίας ψευδεῖς. παραπαίουσι δῆτα οἱ ἐκπαιδεύοντες τοὺς τῶν ἀστρολόγων ψευδολογίας, τὰ γὰρ ἐπὶ μέρους τροπεῖα καὶ τροσωρίσεα διοικεῖται. διὸ ἔχουσι ἔτῳ κινήσεων οἱ ἀστέρες τὴν ἡμετέραν προαίρεσιν, τὴν μὴ τε παρὰ τῷ πλάσαντος ἡμᾶς βιαζομένην. ἰδοὺ δέδωκα πρὸ προσώπου σου τὴμερον τὴν ζωὴν, καὶ τὸν θάνατον. τὸ ἀγαθὸν, καὶ τὸ πονηρόν. ἀδίκως ὁ ἐρωτᾷ χρυσῷ καὶ ἀργύρῳ τοὺς περὶ χημείαν πόνους ἐρεθλῶν τὴν φύσιν, ἑαυτόν τε καὶ τοὺς ἄλλως φενακίζων. καὶ ἐθελοντὴ πανεργῶν, ὁμοίως τῷ ἐν θαλάσσῃ θηρῶντι λαγωὸς, καὶ ἐν ἐρεσιν ἰχθῦς διώκοντι. ἀφόρισε γάρ ὁ δημιουργὸς τῇ ἑκάστῃ γενέσει τόπον

Deus animam meam, & de manu canis unicam meam. Canes enim sunt perditissimi isti adulatores, & lambendo mordent. Injuste agit qui credit & turbatur inanibus suspicionibus & sutiurationibus: qui vanis Astrologorum prædictionibus attendit. Deus enim præcipit, Non suscipies vocem mendacii. Et David, Ut quid diligitis vanitatem, & quæritis mendacium? Et Confundantur omnes iniqua agentes superbiæ. Contra laudatur, Qui non respexit vanitatem & insanias falsas. Delirant igitur qui erroneum astrologorum mendaciloquiis; partialia enim providentia voluntate & arbitrio administrantur ac digeruntur. Neque habent stellæ quo moveant nostrum arbitrium, quod quidem nec a Creatore coactum habemus. * Considera quod hodie proposuerim in conspectu tuo vitam & bonum, & e contrario mortem & malum. Injustus, qui amore auri & argenti, chemicis laboribus torquet naturam, seque ipsum & alios fallit, sponte maleficus & impostor, similis venanti lepores in mari, & in montibus pisces sectanti. Destinavit enim Deus cuiusque generationi locum convenientem,

...Chimişti, oameni răi, care din prea marea preţuirea şi lăcomie după aur şi argint, scingiuiesc natura, tulburînd pacea fenomenelor, înşelîndu-se pe ei înşişi şi pe alţii, impostori pretinzînd să scoată aurul şi argintul din morcovi şi alte alea... ca şi cum iepurii ar putea trăi în undele mării şi peştii ar fi în stare să se suie pe munţi...

Adevărata filipică antichimică a autorului cuprinde un călduros îndemn la adresa slujitorilor retortei, în cuprinsul căreia superlativele reproşurilor sînt bogat ilustrate prin cele mai bombastice comparaţii : „Uriaşă nedreptate este jefuirea zadarnică a comorii timpului (cu asemenea lucrări), să rămînă lucrurile aşa cum au fost ele de natură aşezate, doctorul la medicina lui, bărbierul la uneltele lui de ras... Lăsaţi perverşilor natura în liniştea ei eternă şi nu mai puneţi elementele la chin !"

Învăţat renumit, autor de lucrări, el însuşi fiul acelui Alexandru Mavrocordat despre care Dimitrie Cantemir scrisese : „şi-a cîştigat atîta renume încît era consultat de cei mai mulţi dintre demnitari în infirmităţile lor", şi care printr-o lucrare de mare răsunet populariza teoria circulaţiei sîngelui luînd o poziţie progresistă *, Nicolae Mavrocordat era prea mult la curent cu ştiinţa din epoca sa pentru a-şi justifica absurda atitudine antichimică...

O explicaţie există totuşi... O găsim în însuşi textul lui Mavrocordat. Tot în acelaşi capitol XIV, el

* Publicată în anul 1664 la Istambul, în limba latină (n. a.).

scrie : „Delirant igitur qui terrentur astrologorul mendaciloquiis"... tunînd şi fulgerînd împotriva astrologilor mincinoşi şi ridiculizînd pe naivii care cred în pretinsa lor ştiinţă. Dar între astrologia pe atunci încă la modă şi chimie se află alchimia care pretinde să facă aur „chinuind" de fapt în zadar elementele...

Va fi avut nevoie de aur, de aur mult, Nicolae, Vodă ca să-şi ţie cu cinste scaunul şi dacă a ajuns să-i blasteme într-atîta pe toţi chimiştii la un loc, ne este greu să ne închipuim că nu se sprijinea pe propria sa experienţă... Nu ar fi fost singurul cap încoronat din istorie, cu punga arsă la propriu de focul de sub retorta alchimică.

DESPRE SCARA CENTIGRADĂ

R. Geiţ

Probabil că nu mulţi ştiu că scara centrigradă de temperatură, considerată scară internaţională şi denumită de obicei scară Celsius, nu a fost propusă de Celsius.

Iată ce ne spune despre aceasta istoria :

La sfîrşitul anului 1741, astronomul observatorului din Uppsala (Suedia), cunoscutul fizician Anders Celsius (1701—1744), care a căutat multă vreme metode exacte pentru măsurarea temperaturii, a construit pentru nevoile observatorului un termometru propriu, prevăzîndu-l cu o scară centigradă foarte originală : cota zero corespundea punctului de fierbere al apei, iar 100° temperaturii de topire a gheţei. Amintim în treacăt că încă în anul 1665 fizicianul olandez Christian Huyghens (1629—1695) împreună cu colegul său englez Robert Hooke (1635—1703) au propus pentru prima dată folosirea, în calitate de puncte iniţiale (de referire) a scării de temperatură, punctelor de topire a gheţei şi de fierbere a apei, foarte convenabile datorită reproductibilităţii lor uşoare. Această idee a fost folosită de Celsius, care a împărţit în scara sa intervalul dintre cele două puncte în 100 părţi egale. Termometrul său a fost descris în articolul „Două puncte constante ale termometrului" publicată în Analele Academiei de ştiinţe din Stockholm (1742).

Nu mult după moartea lui Celsius (1744), elevul său, astronomul şi matematicianul Märten Strömer (1707—1770), a schimbat termometrul Celsius cu un altul, de acelaşi tip, însă cu o scară „întoarsă" adică al cărui zero corespundea punctului de topire al gheţei, iar 100° punctului de fierbere al apei.

Această lucrare a fost efectuată împreună cu Daniel Ekström (1711—1755) un foarte capabil constructor şi executor de aparate de la Academia de Ştiinţe din Stockholm. Acest termometru a găsit, datorită comodităţii lui, o largă răspîndire în secolul al XVIII-lea sub denumirea de „suedez". În Suedia în acel timp el se numea termometrul Ekström-Strömer.

Renumitul chimist suedez Iöns Iakob Berzelius (1779—1848) a denumit greşit în partea a 3-a a lucrării sale „Manualul de chimie" scala Ekström-Strömer drept scara Celsius. Datorită autorităţii ştiinţifice extrem de mari a lui I. I. Berzelius, această greşală s-a răspîndit foarte larg şi s-a încetăţenit atît de puternic, încît pînă astăzi scara centigradă de temperatură în toate ţările lumii poartă complet injust numele lui Celsius.

Deoarece trecerea de la sistemul general admis de scriere a temperaturii după scara centigradă (°C) la un altul oarecare este foarte grea şi poate fără nici un scop, trebuie să convenim în a înţelege litera „C" după numărul de grade nu ca o prezentare a numelui Celsius ci ca a primei litere a cuvîntului latinesc „centigrade".

La cele menţionate se mai poate adauga că încercările de a considera drept creator al scării centigrade, astăzi în folosinţă, pe strălucitul naturalist Carol von Linné (1707—1778) s-au dovedit, cum am arătat, nefondate.

BIBLIOGRAFIE

1. Kunglig Vetenskapsakademiens Arsbok för ar 1944, Bilaga : „Märten Strömer" av N. V. E. Nordenmark, Stockholm — Uppsala 1944, p. 58.
2. Svenska Linnesällskapeta Arsskrift för ar 1935 : „Anders Celsius, Linné och den hundragradiga termometern" av N. V E. Nordenmark.
3. „Swedish Men of Science 1650—1950". Edited and with an introduction by Sten Lindroth, Stockholm, 1952, p. 71—72.
4. Feldhaus F. M., „Die Technik der Vorzeit, der geschichtlichen Zeit und der Naturvölker...", Leipzig u. Berlin, 1914, S. 1168 u.w.
5. Rosenberger F., Istoria fizicii, trad. l. germană de I. Secenov, p. II, Moscova—Leningrad, 1937.
6. Menşutkin B. N., Lucrările lui M. V. Lomonosov, despre fizică şi chimie, Akad. Nauk. S.S.S.R., Moscova, 1937.
7. Geiţ R., Despre scara centigradă, Revista Tehnika-Mobdeji, 1958, nr. 5, p. 36.

NOILE PERSPECTIVE ALE ŞTIINŢEI SOVIETICE

În cursul lunii iunie a.c. a avut loc la Kremlin prima consfătuire unională a oamenilor de ştiinţă din U.R.S.S., la care au participat 2 500 de savanţi, reprezentanţi ai celor 350 000 de lucrători ştiinţifici existenţi astăzi în Uniunea Sovietică.

În cuvîntul său de deschidere, academicianul Mstislav Keldiş, preşedintele Academiei de ştiinţe a U.R.S.S. — după ce a trecut în revistă dezvoltarea impetuoasă pe care ştiinţa a cunoscut-o în U.R.S.S. — s-a ocupat de importanţa pe care o deţine ştiinţa pentru progresul tehnic al ţării şi pentru dezvoltarea culturii. Ştiinţa a devenit unul din factorii cei mai importanţi pentru dezvoltarea statului sovietic. Astfel, datorită amploarei acordate cercetărilor experimentale cu privire la nucleul atomic şi nivelului ridicat al lucrărilor de fizică teoretică, s-a creat industria atomică ; cercetările efectuate în domeniul matematicii, mecanicii şi radioelectronicii au avut un mare rol în domeniul automatizării producţiei. Realizările ştiinţei sovietice s-au manifestat în mod deosebit în tehnica rachetelor şi în studiul spaţiului cosmic.

În perioada actuală, perioada de construcţie desfăşurată a comunismului, ştiinţa şi tehnica sovietică ocupă poziţii de avangardă în lume. Aceasta necesită o perfecţionare a formelor de organizare a lucrărilor de cercetare ştiinţifică, care se va realiza cu ajutorul Comitetului de stat pentru coordonarea lucrărilor de cercetare ştiinţifică de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. Crearea acestui Comitet va permite concentrarea eforturilor institutelor de cercetări departamentale, pentru executarea rapidă a lucrărilor de cercetări privind probleme ştiinţifice fundamentale. Principala condiţie a succesului constă în determinarea problemelor esenţiale la a căror soluţionare trebuie concentrate în primul rînd forţele de cercetare şi mijloacele necesare. În acest scop, apare oportună necesitatea stabilirii unui plan de stat unificat pentru lucrările de cercetare ştiinţifică care să cuprindă :

— probleme mari ale economiei naţionale ce se găsesc în stadiu de lucrări experimentale ;

— cercetări ştiinţifice de lungă durată pentru soluţionarea unor probleme ale economiei naţionale în curs de determinare ;

— lucrări de cercetare avînd ca obiect descoperirea de legi ale naturii, care să poată deschide noi căi de progres.

În cadrul sistemului general de cercetări ştiinţifice, Academia de ştiinţe a U.R.S.S. are următoarele sarcini importante :

— organizarea de cercetări ştiinţifice asupra marilor probleme teoretice din domeniul ştiinţelor naturii şi umanistice ;

— directivarea metodică şi coordonarea cercetărilor ştiinţifice efectuate în domeniile sus-amintite de către academiile de ştiinţă ale republicilor şi de către institutele de învăţămînt superior.

★

Raportul academicianului K e l d î ş a fost consacrat în continuare principalelor sarcini ale ştiinţei sovietice : găsirea şi folosirea de noi surse energetice care să poată fi transformate în condiţii cît mai economice, în energie electrică ; studiul structurii nucleului atomic, al naturii particulelor elementare şi al interacţiunii lor, care oferă mari perspective descoperirii unor noi surse de energie. În acest sens se întrevăd posibilităţi interesante de obţinere a energiei prin sinteze termonucleare comandate, prin perfecţionarea centralelor atomoelectrice, prin transformarea directă a energiei termice în energie electrică şi prin transformara directă a energiei chimice a combustibililor în energie electrică. Se vor extinde lucrările pentru perfecţionarea centralelor termoelectrice şi hidroelectrice precum şi a celor legate de transportul energiei în condiţii mai economice.

Locul din ce în ce mai important pe care-l ocupă gazele naturale şi produsele petroliere în balanţa energetică a ţării pune pe primul plan sarcina de a crea instalaţii energetice puternice pentru centralele termice care vor utiliza aceşti combustibili.

În domeniul construcţiilor mecanice, activitatea de cercetare trebuie să fie dusă în două direcţii principale :

— crearea ansamblurilor de maşini care să asigure o producţie în lanţ, cu posibilităţi de comandă automată a operaţiilor ;

— crearea de maşini care să funcţioneze în condiţii deosebit de grele, ca de exemplu turbine cu gaz, motoare de avion şi în special motoare pentru rachete.

De asemenea, trebuie elaborate materiale care să se comporte corespunzător în condiţii mecanice şi termice foarte grele, ca de exemplu materiale care să reziste la curenţi de gaze circulînd cu o viteză foarte mare şi la temperaturi foarte înalte.

Automatizarea proceselor de producţie este mijlocul principal pentru obţinerea celei mai înalte productivităţi a muncii. În acest scop este necesară punerea la punct a unor noi procese tehnologice, a unor metode noi de control al producţiei şi a unor concepţii noi în proiectarea întreprinderilor. Totodată se va extinde automatizarea unor forme ale muncii intelectuale, care pot fi transpuse matematic. Astfel, în domeniul amintit, problema de planificare, de contabilitate de calcule etc., omul va fi eliberat de formele mecanice ale muncii intelectuale, permiţîndu-i-se astfel să depună o activitate intelectuală superioară.

Un alt domeniu în care cercetările vor cunoaşte o mare dezvoltare este cel al proceselor de comandă automată al unor fabricaţii complexe. În acest scop vor trebui stabilite principiile pentru soluţionările optime ale problemelor puse, vor trebui dezvoltate bazele construcţiilor de maşini de calculat, de comandă, de analiza informaţiilor primite precum şi a altor dispozitive. O atenţie deosebită trebuie acordată punerii la punct a maşinilor autoreglabile, care se adaptează condiţiilor exterioare şi care în aceste condiţii găsesc singure soluţii optime.

Sarcini de o importanţă excepţională se pun în faţa electronicii, fizicii şi chimiei, în domeniul creării de noi elemente pentru aparate şi dispozitive.

Miniaturizarea, adică reducerea dimensiunilor aparatelor electronice trebuie să constituie o preocupare continuă a electronicii. Extinderea pe care au luat-o în ultimul timp operaţiile executate cu ajutorul aparatelor electronice, precum şi sistemele automate de conducere a proceselor de fabricaţie impun cu multă acuitate problema siguranţei funcţionării lor. Această problemă impune sarcini serioase în ceea ce priveşte reducerea gradului de siguranţă a funcţionării dispozitivelor electronice.

Una din cele mai importante ramuri ale fizicii moderne, care deschide uriaşe perspective altor ramuri ale ştiintei şi tehnicii, o constituie cercetările în domeniul fizicii corpurilor dure care permit crearea de generatoare cuantice. Studiul proprietăţilor cristalelor nu numai că va deschide noi domenii de aplicare în radiotehnică dar va duce la noi soluţii în problema rezistenţei moleculelor. Studiile legate de proprietăţile corpurilor la temperaturi joase deschid posibilitatea de a crea cîmpuri magnetice foarte puternice folosind puteri mici.

Progresele realizate în noile domenii ale tehnicii impun crearea unor materiale noi. Succesul folosirii acestor materiale depinde într-o mare măsură de dezvoltarea cercetărilor ştiinţifice efectuate în domeniul fizicii şi chimiei metalelor, aliajelor lor şi combinaţiilor chimice.

Sarcinile care trebuie realizate în domeniul chimiei impun cercetarea unor noi materii prime tehnologice puţin costisitoare, punerea la punct a unor procese tehnologice noi simple şi economice, punerea la punct a unor procese de fabricaţie în întregime automatizate asigurînd o înaltă calitate a producţiei. Pentru crearea de noi tipuri de fibre sintetice, de cauciucuri sintetice şi de materiale plastice este necesar ca cercetările teoretice în domeniul polimerizării şi sintezei controlate a noilor combinaţii să fie dezvoltate. De asemenea, trebuie studiate monosinteza noilor produsi precum şi bazele teoretice ale prelucrării polimerilor.

Foarte importante sînt cercetările din domeniul sintezei organice pentru substanţe fiziologic active — pentru a fi folosite ca medicamente — precum şi pentru insecticide, paraziticide, ierbicide, acceleratori de creştere etc.

Vor trebui studiate proprietăţile tuturor elementelor din sistemul periodic care nu sînt încă utilizate. Una din sarcinile cele mai importante ale chimiei în momentul de faţă este obţinerea unor substanţe de o puritate excepţională, care sînt necesare în tehnica semiconductoarelor şi în medicină.

În agricultură, sarcinile principale ale oamenilor de ştiinţă sovietici sînt : crearea de noi specii de plante agricole, cu randamente mari, folosirea de sisteme de cultură mai eficace, aplicarea largă a sistemului de folosire a îngrăşămintelor etc.

În domeniul ocrotirii sănătăţii, cercetările trebuie axate pe stabilirea metodelor şi a mijloacelor de tratament eficace şi de profilaxie a bolilor infecţioase de masă, pe cercetarea mijloacelor şi metodelor de tratament şi profilaxie a maladiilor cardiovasculare, pe descoperirea cauzelor bolilor canceroase şi pe punerea la punct a unor măsuri de prevenire şi de tratament eficace. În soluţionarea acestor probleme un rol important revine medicinei, biologiei şi chimiei.

Zborurile cosmice au deschis noi perspective de studiu direct al planetelor apropiate, a ionosferei şi a proceselor ce au loc în univers. Aceste studii vor avea ca aplicaţii practice îmbunătăţirea previziunilor meteorologice, a emisiunilor de radio, a previziunilor legate de activitatea solară, de furtunile ionosferice etc.

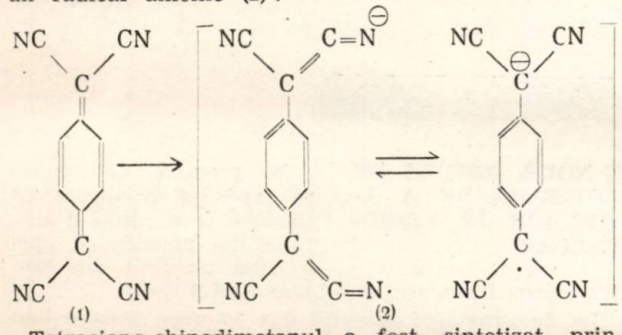
Încheind raportul său, academicianul K e l d î ş a arătat că oamenii de ştiinţă sovietici vor depune toate eforturile, toate cunoştinţele şi întreaga lor experienţă pentru a aduce la îndeplinire noile sarcini importante, pentru a situa ştiinţa sovietică pe cele mai înalte culmi, îmbogăţind-o cu noi realizări şi descoperiri.

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie organică

NOI SEMICONDUCTORI ORGANICI Derivații radicalilor anionici formați de 7,7,8,8-tetraciano-chinodimetan (1) au o rezistență electrică foarte scăzută de 0,01 ~ 100 ohmi • cm. Acești compuși conțin un cation și două molecule de tetraciano-chinodimetan; o moleculă este electric neutră iar cealaltă moleculă formează un radical anionic (2):

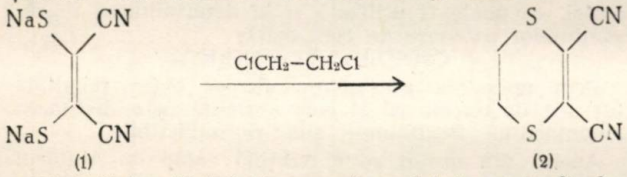


(1) (2)

Tetraciano-chinodimetanul a fost sintetizat prin dehidrogenarea 1,4-bis-(dicianometilen)-ciclohexanului cu brom în piridină. Complecșii (2) se obțin prin reacția unei sări a compusului tetracianic cu încă o moleculă de tetraciano-chinodimetan. Complexul cu cationul de chinolinin are rezistența electrică cea mai scăzută (0,01 ohmi • cm). Este de menționat că compușii organici au în general rezistența între 10^{10}—10^{14} ohmi • cm, iar siliciul ultrapur 1 000 ohmi • cm.

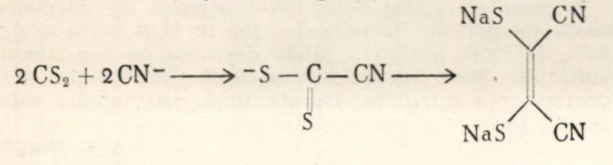
Rezistența derivaților tetraciano-chinodimetanului este anisotropă și ea diferă după axa cristalografică a compusului. 010—2—028

UN NOU COMPUS PENTRU OBȚINEREA COLORANȚILOR FTALOCIANINICI Prin reacția dinitrilului oxidului dimercapto-maleinic (1) cu dihalogenurile etilenei se formează diciano-3,6-ditiaciclohexan (2) care poate servi ca produs intermediar la obținerea ftalocianinelor individuale și mixte:



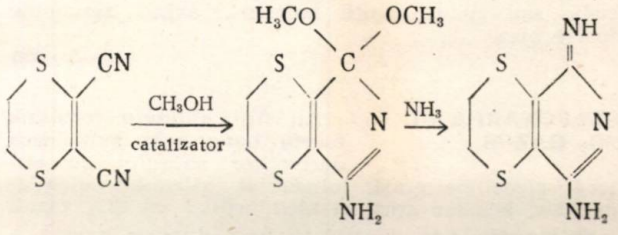
(1) (2)

Dinitrilul acidului dimercapto-maleinic poate fi obținut ușor și simplu din sulfura de carbon și cianurile metalelor alcaline, prin intermediul ciano-ditioformiatului, care se transformă în soluție apoasă sau cloroformică în 1,2-dimercapto-1,2-diciano-etilenă:



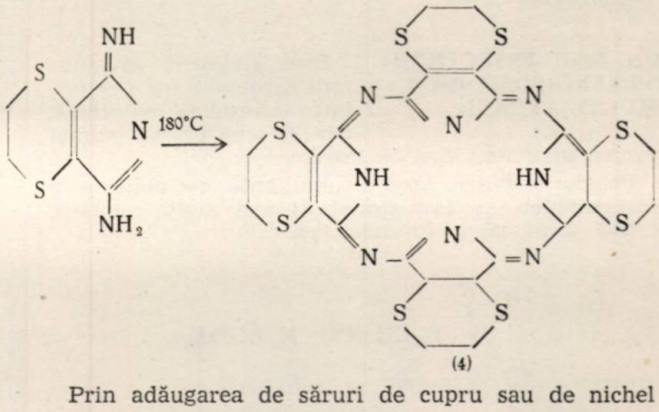
Prin folosirea diciano-3,6-ditiacicloxehanului s-a putut lărgi gama coloranților ftalocianinici pînă la violet, albastru închis și negru.

La obținerea coloranților ftalocianinici din 1,2-diciano-3,6-ditiaciclohexan, acesta este transformat, cu ajutorul amoniacului, în mediu metanolic, în 1-amino-3-imino-4,7-ditia-4,5,6,7-tetrahidro-izo-indolenina (3):



(3)

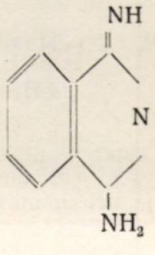
Amino-imino-ditia-tetrahidro-izo-indolenina se transformă foarte ușor în tetraaza-porfirina (4) liberă de metal, corespunzătoare ftalocianinei, printr-o încălzire de 10 min la 180°C, într-un amestec de diclorbenzen și dimetilanilină, care servește drept dizolvant:



(4)

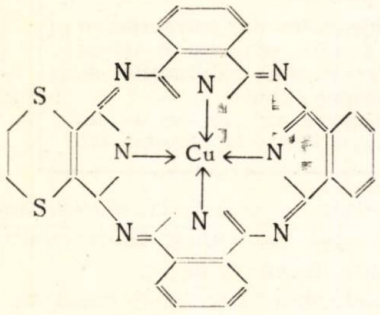
Prin adăugarea de săruri de cupru sau de nichel pot fi obținuți coloranții ftalocianinici respectivi și pe fibră.

Coloranții cei mai valoroși sînt preparați însă prin condensarea amino-imino-ditia-tetrahidro-izo-inoleninei cu 1-amino-3-imino-izo-indolenină (5), cunoscută și sub denumirea de albastru briliant-ftalogen IF3G:



(5)

Compușii metalici ai acestor condensate nu sînt amestecuri ci condensate mixte, de exemplu, de tip :



Acești coloranți sînt foarte adecvați, în special la imprimarea textilelor și pot fi utilizați concomitent cu coloranții de cadă, cu esterii leuco ai coloranților de cadă, sau cu coloranții naftolici, avînd rezistențe foarte bune.

010—2—029

SULFONAREA CU SO_3 GAZOS Au fost obținute rezultate foarte bune prin sulfonarea derivaților oxidului de etilenă, alcoolilor grași, toluenului, xilenului, alchilamidelor, acizilor grași și alchilarililor cu SO_3 gazos.

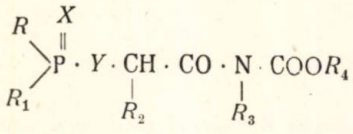
Sulfonarea este controlată prin dozarea exactă a SO_3 și a produselor de sulfonat. Procedeul este net superior din punct de vedere economic față de sulfonarea cu acid sulfuric sau cu oleum. Procedeul se pretează în condiții optime la sulfonarea continuă.

010—2—030

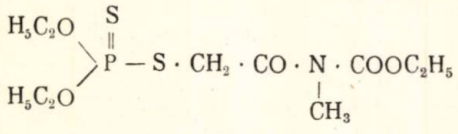
Agrochimie

UN NOU INSECTICID ORGANO-FOSFORIC MULTILATERAL Este cunoscut că anumiți carbamați au o activitate insecticidă puternică, dar ei sînt eficaci numai pentru anumite clase de insecte.

Pentru a putea lărgi posibilitățile de aplicare a carbamaților, au fost sintetizați mai mulți compuși, avînd următoarea formulă generală :



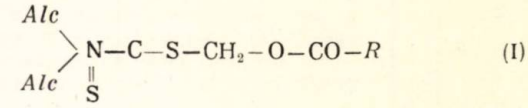
în care Y sau X înseamnă O sau S și R, R_1, R_2, R_3, R_4 sînt diverși substituenți. Dintre acești compuși, cel mai valoros a fost *o,o*-dietil-S-(N-etoxicarbonil-N-metil-carbamoil-metil)-fosforotiolotionat, denumit Mecarbam, avînd următoarea formulă structurală



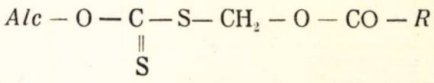
Mecarbamul este un compus uleios, slab gălbui, foarte puțin volatil, cu p.f. 0,02 mm = 144°C. El este relativ puțin toxic pentru mamifere.

010—6—016

O NOUĂ SERIE DE COMPUȘI ORGANICI AVÎND O ACTIVITATE FUNGICIDĂ POLIVALENTĂ Au fost sintetizați produși aparținînd următoarelor tipuri de compuși chimici :



(I)



(II)

(*Alc* = Alchil)

$$R = -CH_2-C_6H_5$$

Acești compuși au fost obținuți prin reacția dintre un dialchilditiocarbamat alcalin sau un alchilxantogenat alcalin cu un ester (acetat, benzoat) de clorură de metil. Produsele astfel obținute au o activitate fungicidă puternică, în special benzoatul de dimetiltiocarbamilcarbazol.

010—6—017

Chimie analitică

O NOUĂ METODĂ DE DETERMINARE A AZOTULUI ÎN NITROCALCAR Se propune determinarea azotului în nitrocalcar în două faze : întîi a azotului din amoniac și apoi a celui provenit din azotat ; prin însumare se obține azotul total.

La determinarea azotului din amoniac trebuie luat în considerare faptul că, în condițiile fabricării nitrocalcarului, o parte a azotatului de amoniu se descompune, conform reacției :

$$2NH_4NO_3 + CaCO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Din acest motiv, conținutul în azot din amoniac și din azotat nu corespunde conținutului de azot al azotatului de amoniu. În consecință, rezultate exacte pot fi obținute numai prin două determinări separate.

Prin reacția sărurilor de amoniu cu formaldehidă se formează pe lîngă hexametilentetramină acid liber :

$$6\,CH_2O + 4\,NH_4NO_3 \longrightarrow C_6H_{12}N_4 + 4\,HNO_3 + 6\,H_2O\ ;$$

acidul eliberat poate fi titrat cu hidroxid de sodiu. Încercările au arătat că formaldehida adăugată nu reacționează cu azotatul de magneziu și de calciu ; astfel, ea poate fi utilizată și la determinarea îngrășămintelor azotoase de compoziția

$$5\ Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \cdot NH_4NO_3.$$

Prin aplicarea acestei metode se obțin rezultate tot atît de exacte ca și cele obținute prin distilarea amoniacului. Rezultatele sînt reproductibile.

Azotul din azotat se determină rapid cu ajutorul sulfatului feric, care, adăugat în exces, reduce nitratul, conform reacției :

$$6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 \longrightarrow Fe(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 2NO$$

Excesul de sulfat feros se retitrează cu permanganat de potasiu. Reacția are loc în acid sulfuric de 60%, la cald, pentru a putea descompune complexul sulfatului feric cu oxidul de azot. Rezultatele sînt perfect reproductibile. Durata unei determinări este 10—12 min.

010—3—013

Ia. V. Mirski, M. G. Mitrofanov: **Separarea amestecurilor de hidrocarburi cu ajutorul sitei moleculare.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. **35**, nr. 2/1961, p. 460.

Pentru separarea hidrocarburilor parafinice normale din fracţiunile de benzină, autorii au folosit o sită moleculară specială, care reprezintă din punct de vedere chimic un zeolit artificial în forma Ca.

Această sită absoarbe hidrocarburile parafinice normale; izoparafinele şi hidrocarburile ciclice nu sînt adsorbite.

Verificarea capacităţii de separare a sitei moleculare a fost efectuată pe amestecuri de *n*-heptan cu toluen şi metilciclohexan. Separarea amestecurilor a fost executată atît în fază lichidă, cît şi în fază de vapori. În condiţiile experimentale stabilite de autori a fost realizată separarea cantitativă a *n*-heptanului (cu puritatea de 97—98%) din amestec.

A. S. Smirnov: **Purificarea apei de substanţe radioactive.** Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, vol. **5**, nr. 6/1960, p. 651—657.

Substanţele radioactive care impurifică apele curgătoare şi subterane pot fi de origină naturală sau artificială. Autorul prezintă o serie de metode pentru purificarea apelor naturale, a apelor din bazine şi rezervoare, şi anume: coagularea cu ajutorul agenţilor coagulanţi de tipul sulfatului de aluminiu şi de fier, clorurii ferice, fosfaţilor, silicagelului activat, a argilelor etc.; filtrarea prin nisip; dedurizarea cu var-sodă şi coprecipitare; schimbul de ioni.

Conform datelor existente, metoda schimbului de ioni prezintă cea mai mare eficacitate. Ca schimbători de ioni se utilizează vermiculitul, glauconitul şi o serie de răşini sintetice.

Iu. M. Kostrikin: **Metodele moderne de analiză a apelor industriale.** Jurnal vsesoiuznogo himiceskogo obşcestva im. D. I. Mendeleeva, vol **5**, nr. 6/1960, p. 677—687.

Autorul prezintă o serie de metode moderne de analiză a apelor industriale sub aspectul determinării conţinutului în cationi, anioni, gaze dizolvate, precum şi al conţinutului global de substanţe organice şi substanţe speciale (cianuri, săpunuri şi grăsimi, agenţi de flotaţie etc.). Dintre metodele indicate pentru cationi se menţionează metodele colorimetrice, complexometrice şi spectrofotometrice; pentru anioni şi gaze dizolvate — metodele colorimetrice şi polarografice; pentru substanţe organice şi impurităţi speciale — metodele iodometrice, oxidimetrice şi colorimetrice.

G. L. Bezborodko: **Determinarea cantitativă a dublei legături în combinaţiile nesaturate, prin metoda hidrogenării.** Plasticeskie massî, nr. 1/1961, p. 59—62.

A fost studiată metoda determinării dublei legături prin hidrogenarea selectivă a acesteia pe catalizatori de paladiu sau platină (negru de platină). Selectivitatea metodei constă în hidrogenarea dublei legături etilenice sau vinilice fără a se atinge dubla legătură a inelului nesaturat, cum este cazul, de exemplu, la substanţe ca: clorderivaţii stirenului, β-vinilnaftalina, substanţe heterociclice cu azot, cu grupare vinilică etc.

Hidrogenarea se efectuează pe catalizatorii amintiţi, la presiunea normală şi la temperatura camerei, fiind singura metodă de determinare a dublei legături din afara ciclului în prezenţa unor inele nesaturate.

Totodată a fost studiată şi influenţa cantităţii de catalizator asupra vitezei reacţiei de hidrogenare.

V. M. Julin, M. S. Honigberg: **Studiul polimerizării aldehidelor la presiuni înalte (Polimerizarea aldehidelor butirice sub presiune).** Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 2/1961, p. 263—267.

Reacţia de polimerizare a aldehidei butirice a fost efectuată sub presiune pînă la 6 300 kg/cm^2, în prezenţa şi în absenţa unor iniţiatori sau inhibitori ai procesului de polimerizare prin radicali. S-a constatat astfel că polimerizarea începe abia la presiuni de ~ 5 000 kg/cm^2, fiind accelerată de prezenţa peroxidului de benzoil. Un alt iniţiator al reacţiei de polimerizare prin radicali — azo-izobutironitrilul — nu are nici o influenţă asupra vitezei acestui proces. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că descompunerea acestui porofor este încetinită în cazul unei presiuni înalte, în timp ce descompunerea peroxidului de benzoil este accelerată la presiuni peste 1 500 at. Avînd în vedere însă că peroxidul de benzoil oxidează aldehida butirică pînă la acidul respectiv, care poate servi drept iniţiator al reacţiei la polimerizare după mecanismul ionic, elucidarea mecanismului după care decurge acest proces necesită un studiu suplimentar.

Datele obţinute în acest studiu în ceea ce priveşte influenţa pozitivă a hidrochinonei asupra stabilităţii termice a polimerului aldehidei butirice constituie o dovadă că, în condiţiile date, depolimerizarea are loc conform mecanismului radicalic.

N. A. Plate, V. P. Sibaev, T. I. Patrikeeva şi V. A. Karghin: **Sinteza şi proprietăţile copolimerilor grefaţi pe bază de polistiren izotactic şi atactic.** Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 2/1961, p. 292—297.

Prin grefarea unui lanţ de polistiren atactic — caracterizat printr-o succesiune neregulată şi întîmplătoare a atomilor de carbon asimetrici — pe un polistiren izotactic — de cristalinitate avansată — va rezulta un polimer cu proprietăţi elastice superioare, care nu pierde, în acelaşi timp, din proprietăţile sale de cristalinitate (temperatura de topire înaltă şi bine definită). Se obţine deci un polimer grefat din lanţuri macromoleculare de aceeaşi natură chimică cu proprietăţile ambilor polimeri de la care s-a pornit.

Pentru obţinerea unor astfel de substanţe polimere autorii au ales metoda ozonificării polistirenului izotactic şi polimerizarea ulterioară a stirenului monomer cu acesta. Produsul polimer creat conţine 17, 31 şi 35% structură atactică.

Solubilitatea copolimerilor grefaţi rezultaţi este mai mică decît cea a polistirenului izotactic liniar, ceea ce se explică prin creşterea volumului macromoleculei în urma grefării.

Copolimerii grefaţi ai polistirenului izo- şi atactic se caracterizează prin temperatură de sinterizare bine definită (90°C) şi punct înalt de topire (220—235°C) — specific polistirenului izotactic. În intervalul dintre aceste temperaturi, produsul are proprietăţi elastice foarte bune.

A. A. Scheller şi A. B. Pakşver: **Influenţa structurii şi a numărului de grupări marginale ale polimerului asupra vopsirii fibrei polinitrilacrilice.** Himiceskaia volokna, nr. 1/1961, p. 17.

Se ştie că fibra poliacrilnitrilică obţinută prin prelucrare conform metodei care utilizează apă-dimetilformamidă se vopseşte în condiţii nesatisfăcătoare cu

toate clasele de coloranţi. Studiind posibilităţile de îmbunătăţire a procesului de vopsire a acestor fibre, autorii au analizat factorii care influenţează acest proces. S-a constatat că intensitatea vopsirii fibrei de poliacrilonitril depinde de structura moleculară a acestui polimer şi de numărul grupărilor care pot reacţiona cu colorantul respectiv.

Prin mărirea temperaturii de uscare a fibrei, cantitatea de colorant şi viteza de degajare a căldurii în scopul reacţiei dintre polimer şi dimetilformamidă scad, ceea ce denotă o creştere a densităţii structurii moleculare a fibrei (micşorare a microporozităţii); cantitatea de colorant bazic absorbit este echivalentă grupelor acide din polimer.

N. I. Sceglov, D. V. Sokolski, A. A. Işcenko: **Hidrogenarea dinitrilului acidului tereftalic.** Izvestia Academii Nauk Kazahskoi S.S.R., Seria Himiceskaia, nr. 1/1961, p. 91—94.

În cazul hidrogenării dinitrilului acidului tereftalic la presiune atmosferică şi la temperaturi mai joase decît cele descrise în literatură, studiul activităţii catalizatorului prezintă interes practic. A fost demonstrată experimental posibilitatea hidrogenării *p*-dinitrilului acidului tereftalic cu hidrogen, la presiune atmosferică. Drept solvenţi ai nitrilului au fost folosiţi dioxanul, anilina, alcoolul metilic şi alcoolul etilic; a fost stabilit că potenţialul catalizatorului în timpul hidrogenării se menţine egal cu potenţialul de saturare cu hidrogen a catalizatorului.

V. I. Iaroslavski: **Cameră cu atmosferă uscată.** Zavodskaia laboratoria, nr. 3/1961, p. 353—354.

În efectuarea unor analize de precizie, toate operaţiile cu substanţe higroscopice trebuie efectuate în condiţii care exclud contactul cu vaporii de apă din atmosferă. În acest scop a fost propusă construirea unei camere cu atmosferă lipsită de umiditate. Construcţia este simplă; articolul cuprinde şi schema aparatului. Principiul de funcţionare se bazează pe evacuarea aerului atmosferic cu azot, obţinut prin evaporarea azotului lichid dintr-un vas Dewar, legat cu camera. Aceasta a fost construită din sticlă plexi; în interior manipulările se fac cu mănuşi de cauciuc, fixate în peretele camerei.

A. I. Piatniţki: **Aparat pentru determinarea conţinutului de oxigen în gaze.** Zavodskaia laboratoria, nr. 3/1961, p. 348—349.

Cea mai adecvată metodă de analiză pentru determinarea conţinutului de oxigen din gaze, la concentraţii cuprinse între 0,001 şi 0,1%, se bazează pe oxidarea unei soluţii amoniacale de cupru monovalent, însoţită de apariţia coloraţiei albastre a acestei soluţii. În articol este descrisă schema aparatului construit în acest scop, care poate fi utilizat pentru dozarea oxigenului din diferite gaze, cu excepţia celor care reacţionează cu soluţia cupro-amoniacală — H_2S, Cl_2 etc.

R. G. Rosentreter, N. S. Berseneva, A. A. Goriunov: **Despre sinterizarea silicaţilor de aluminiu cu var şi reducător, în cuptor rotativ semiindustrial.** Izvestia Sibirskogo Otdelenia Akademii Nauk, nr. 2/1961, p. 61—67.

În vederea valorificării diferitelor materii prime aluminoase (nefeline, nămol Bayer), a fost studiată, în condiţii semiindustriale, sinterizarea acestor materiale cu var şi sodă şi cu un agent reducător (cărbune). Experienţele au fost efectuate într-un cuptor rotativ (lungimea 8 m, diametrul interior 0,56 m). Folosirea agentului reducător reduce consumul de var şi sodă şi face posibilă o mai largă utilizare a materiilor prime cu conţinut ridicat de oxizi de fier. Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute sînt expuse în mod detaliat.

A. N. Kirghinţev, L. N. Efanov, N. I. Burlakova: **Studiu asupra trecerii stării stabile în stare metastabilă. I. Tensiunea superficială a soluţiilor apoase ale sărurilor.** Izvestia Sibirskogo Otdelenia Akademii Nauk, nr. 2/1961, p. 39—42.

În prezent se consideră că starea stabilă şi cea metastabilă constituie o singură fază şi trecerea dintr-o stare în alta are loc continuu, fără transformări de fază. Unele date experimentale mai vechi au pus la îndoială această afirmaţie. Pentru verificarea lor, autorii au efectuat un studiu experimental asupra variaţiei valorilor tensiunilor superficiale, funcţie de temperatură, în soluţii de $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$, KCl, KNO_3, $CuSO_4$. Pe toate curbele trasate, în apropierea punctului de trecere a soluţiilor în stare de suprarăcire, a fost constatată existenţa unor puncte de inflexiune a căror existenţă este explicată prin trecerea soluţiei în stare metastabilă.

L. A. Petrov, E. K. Fedorov, L. M. Ţîlev: **Prăjirea sulfatizantă în pat fluidizat a minereurilor de fier din Visokogorsk.** Izvestia Academii Nauk, Metallurghia i toplivo, nr. 1/1961, p. 31—38.

Pe linia valorificării complexe a minereurilor de sulfuri, a fost studiată prăjirea în pat fluidizat a unor sorturi de pirite, în vederea recuperării cuprului şi a cobaltului. Au fost elaborate schemele instalaţiilor de laborator şi a fost studiat gradul de extragere a cuprului şi cobaltului din cenuşi în funcţie de condiţiile de lucru (conţinutul de SO_2 în gaze, temperatura, durata prăjirii).

Prăjirea în pat fluidizat a minereurilor de fier duce la randamente ridicate de extragere a metalelor neferoase (100% Cu şi pînă la 85% Co în cazul minereurilor sulfurice, şi 94% Cu şi 73% Co în cazul minereurilor oxidice).

I. T. Eidus, K. V. Puziţki, O. D. Sterligov: **Carbometoxilarea amilenelor de diferite structuri.** Jurnal obscei himii, nr. 11/1960, p. 3799.

Acest studiu face parte din seria lucrărilor care tratează obţinerea esterilor din olefine, oxid de carbon şi alcooli, în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator. Această sinteză a fost realizată în două faze, şi anume: condensarea olefinelor cu oxid de carbon în prezenţă de acid sulfuric şi adăugarea de alcool la complexul format.

În cazul folosirii amilenelor şi alcoolului metilic se obţin următorii esteri: din pentena-1, un amestec de esteri metilici ai acizilor α,α-dimetilbutiric şi etilbutiric; din 3-metilbutena-1, un amestec de esteri metilici ai acizilor α,α-dimetilbutiric şi trimetilacetic; din 2-metilbutena-1, un amestec de esteri metilici ai acizilor α,α-dimetilbutiric, trimetilacetic şi α,α-dimetilvalerianic şi din 2-metilbutena-2 esterii metilici ai aceloraşi acizi, la care se adaugă şi esterii metilici ai unor acizi cu greutate moleculară mare (~50%).

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

A APĂRUT

VOLUMUL VIII
DIN

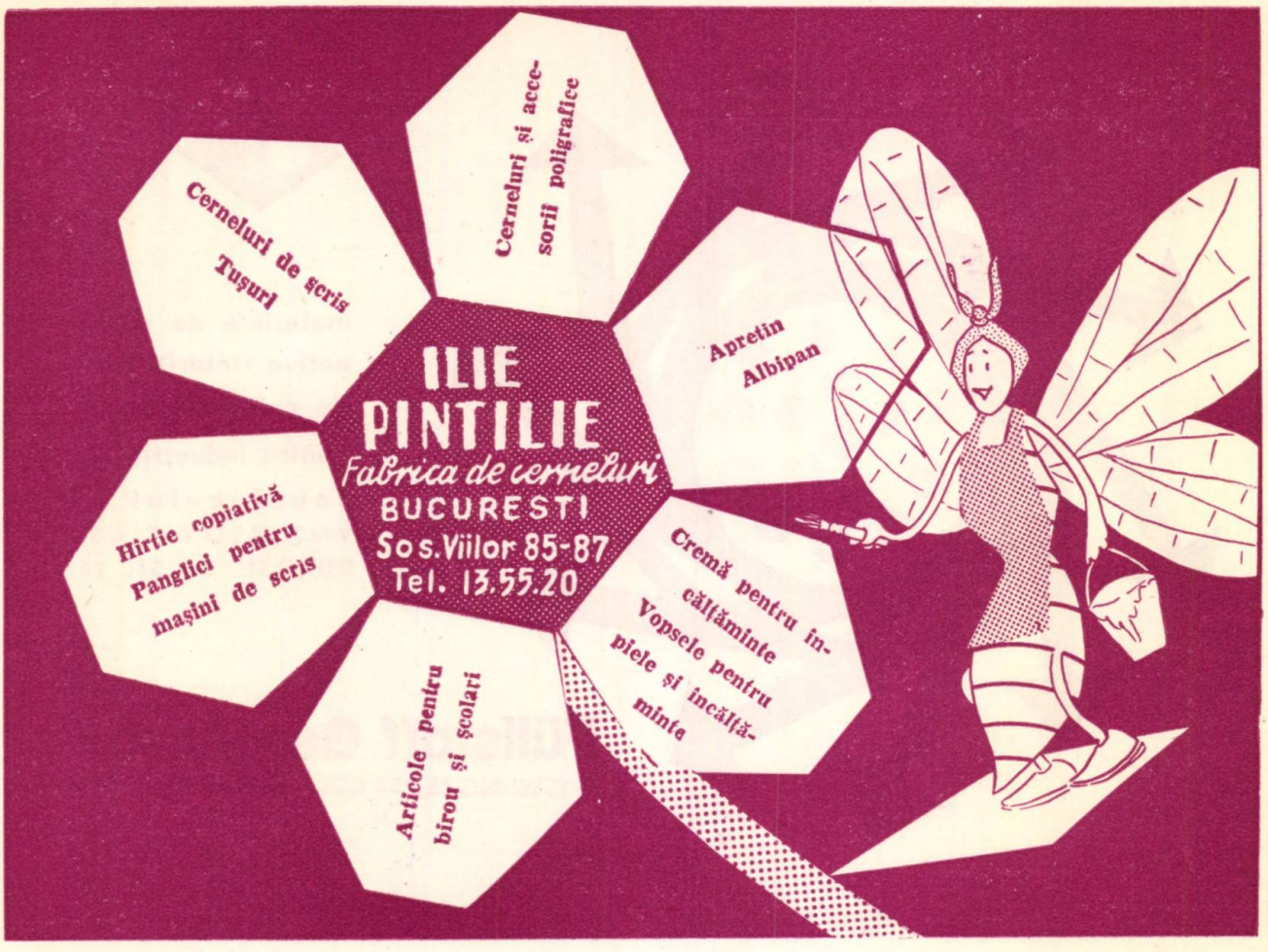
LEXICONUL TEHNIC ROMÂN

ELABORARE NOUĂ

Volumul conţine termenii directori care încep cu litera Fis — G

COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

Vă puteţi procura acest volum, ca şi cele anterioare, la librării, difuzorii de cărţi din întreprinderi şi prin „Publicaţiile Tehnice ASIT", Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, raionul Tudor Vladimirescu, cont 070 124 B. R. P. R. — filiala I. V. Stalin.



ÎNTREPRINDEREA
13 SEPTEMBRIE
FABRICA
DE LACURI ŞI VOPSELE
Bucureşti
Calea 13 Septembrie nr. 192

produce şi livrează

Email imitaţie lovituri de ciocan.

Se foloseşte ca acoperire de protecţie cu efect decorativ, pentru diferite aparate, utilaje, etc.

Se fabrică în culorile bleu, vernil, cenuşiu.

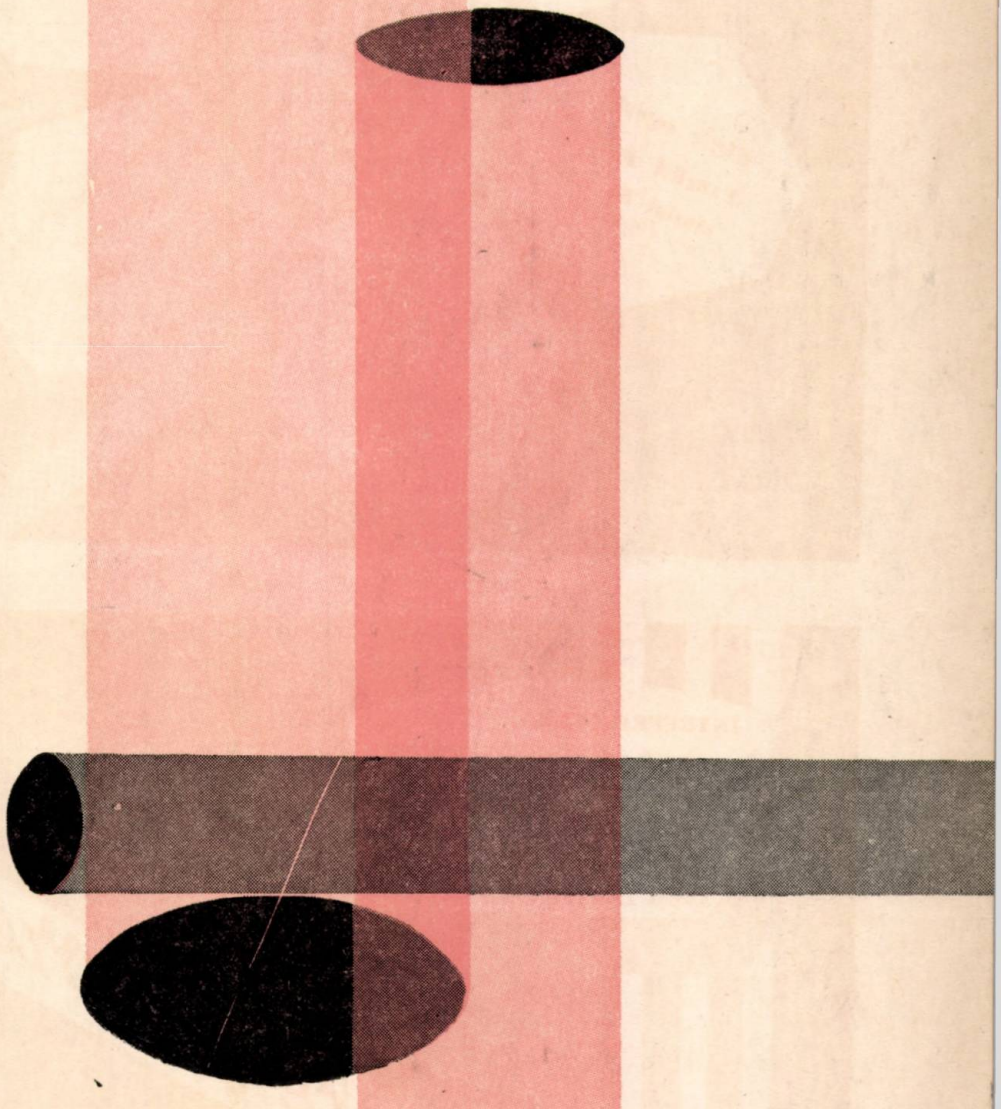
Se aplică prin stropire cu pistolul : se usucă la cuptor la 140°C.

FITINGURI C.P.V. pentru îmbinarea între ele a ţevilor C.P.V. de presiune.

FITINGURI C.P.V. pentru îmbinarea ţevilor C.P.V. de presiune cu ţevi de oţel sau cu armături metalice.

PIESE FASONATE C.P.V. pentru instalaţiile de scurgere.

ACCESORII pentru ţevile înlocuitoare I.P.

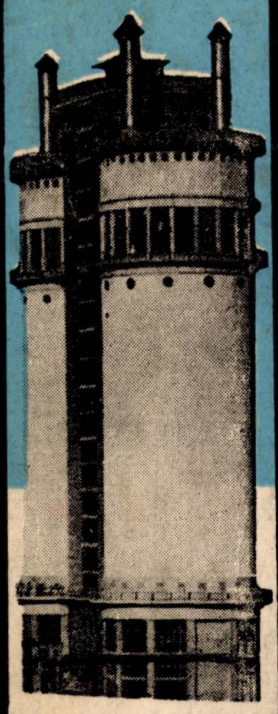


MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI

BUCUREŞTI

FABRICA DE MASE PLASTICE str. Ziduri Moşi 23, Bucureşti, R. 23 August
Tel. 12.70.09, 12.17.35

COMBINATUL CHIMIC FAGĂRAȘ



produce

NOVOLAC
SOLID ȘI SEMIFLUID
CORNOPLAST
PENTRU NASTURI
BACHELITĂ PRAF
BACHELITĂ TEXTILĂ

livrează

CELULOID ÎN PLĂCI
DE DIFERITE GROSIMI
ȘI CULORI
AMINOPLAST
OBIECTE
DE UZ INDUSTRIAL
PRESATE
DIN BACHELITĂ,
BACHELITĂ TEXTILĂ
ȘI AMINOPLAST

F. III 16

REVISTA DE CHIMIE

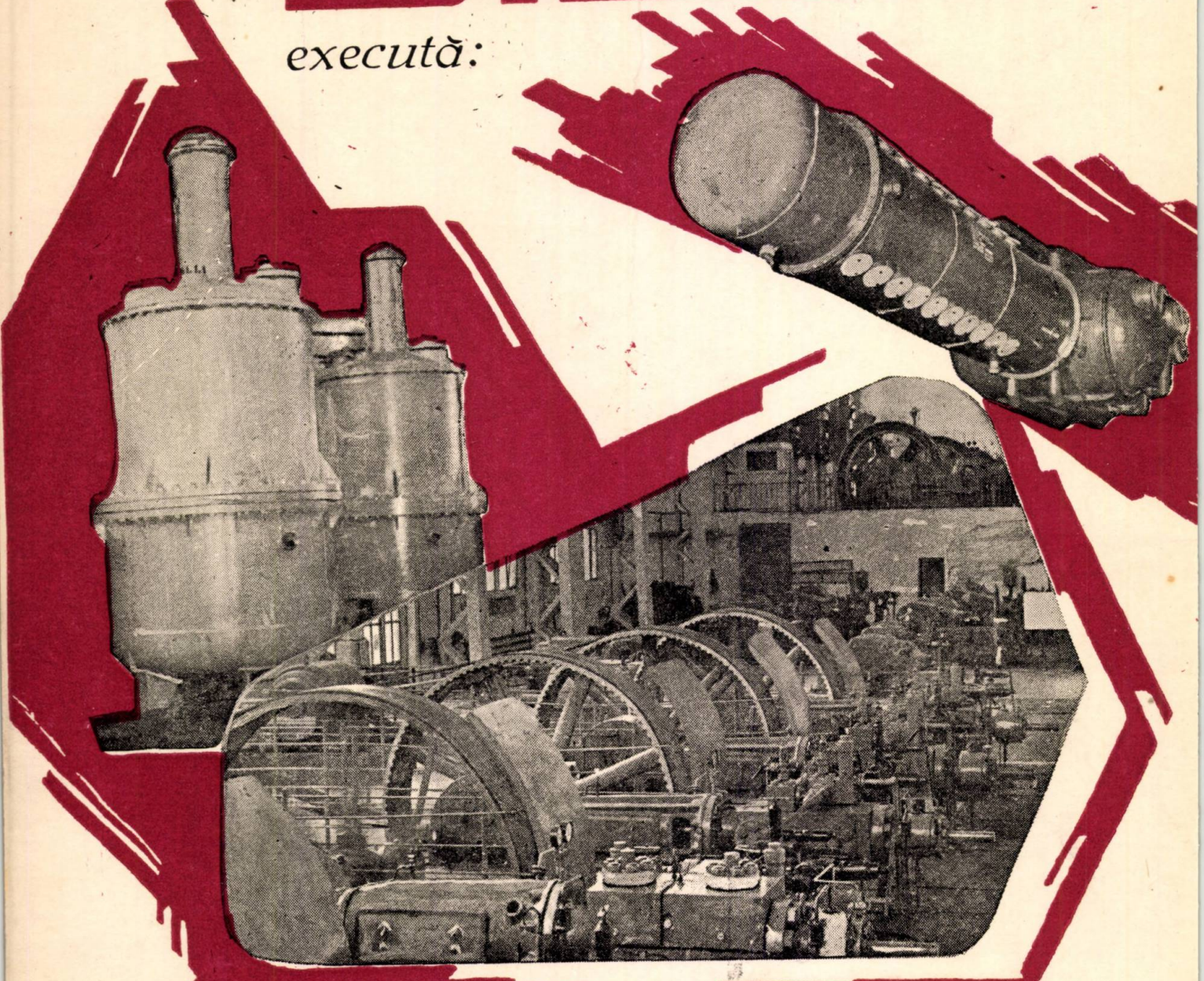
R

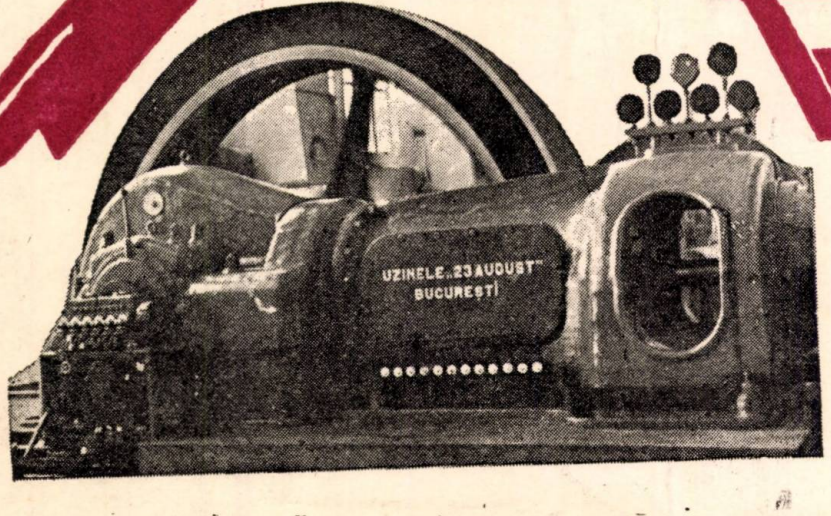
REFERAT

București, noiembrie 1961, vol. 12, p. 631—694, nr. 11

UZINELE 23 AUGUST

execută:





Utilaje pentru industria chimică şi petroliferă

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de tipuri diferi
- Coloane pentru industria petroliferă
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimi

Uzinele 23 August Bd. Muncii nr. 256 • Bucureşti • Tel. 21.60.30

123A

E 1446

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 11, noiembrie 1961

CUPRINS

	Pag.
M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu, N. Bărbulescu, Condensarea ciclohexanonei cu aldehidele *n*- şi *i*-butirice.	631
M. Man, V. Preda, A. Popescu, Unele aspecte ale fabricării acidului fosforic din fosforite din R. D. Vietnam	637
E. Şerban, Oxid de magneziu din apa de mare.	641
I. Zultner, Tehnica sinterizării sub presiune	645
I. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu, Contribuţii la reducerea nitrobenzenului la *p*-aminofenol.	649
A. Brenman, M. Weinberg, Contribuţii la sinteza melaminei din uree.	652
D. Săndulescu, Cromatografie experimentală de gaze.	655
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER	
M. Iacob, Probleme de anticoroziune la Fabrica de antibiotice Iaşi	659
LABORATOR	
A. Haneş, D. Săndulescu, Determinarea silvanului, furfurolului şi alcoolului furfurilic prin cromatografie gaz-lichid	664
A. Spiliadis, R. T. Schip, I. V. Cornea, M. Hilsenrath, Contribuţii la sinteza acizilor 4-amino-azo-benzen-4′-mono- şi 3,4′-disulfonic.	665
V. Bărcănescu, E. Potamian, Analiza rapidă a silicaţilor.	670
PROTECŢIA MUNCII	
I. Vidu, Tehnica securităţii în laboratoare	673
SCURTE COMUNICĂRI	
C. Cristescu, T. Panaitescu, Substanţe cu eventuală acţiune citostatică. Nota III. Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei (6-Azauracil)	675
DOCUMENTARE	675
INFORMAŢII ECONOMICE	680
CRONICĂ	685
RECENZII	690

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la Uzina de Sodă Govora.

Produse ale chimiei organice şi anorganice
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Preparate dentare
Produse ale surselor termale
Plante medicinale
Reactivi
Materiale plastice
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Antidăunători
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Tananţi
Vopsele şi pigmenţi ceramici
Vopsele luminiscente

CHEMAPOL

PRAGA - CEHOSLOVACIA

MŰSZAKI
1953

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
М. Н. Тиличенко, Эм. Бэрбулеску и Н. Бэрбулеску, Конденсирование циклогексанона с *n*—и изомасляными альдегидами	631
М. Ман, В. Преда, А. Попеску, О производстве фосфорной кислоты из Вьетнамских фосфоритов	637
Е. Шербан, Окись магния из морской воды	641
И. Зултнер, Техника спекания под давлением	645
И. Флору, Х. Саниелевич, К. Стойческу, М. Комэняну, О восстановлении нитробензола до *p*-аминофенола	649
А. Бренман, М. Вайнберг, Меламин из мочевины	652
Д. Сэндулеску, Прикладная химическая спектроскопия: I. Спектральные приборы	655
РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА	
М. Якоб, Вопросы борьбы с коррозией на Ясской фабрике антибиотиков	659
ЛАБОРАТОРИЯ	
А. Ханеш, Д. Сэндулеску, Определение силвана, фурфурола и фурфурилового спирта посредством газово-жидкостной хроматографии	664
А. Спилиадис, Р. Т. Скип, И. В. Корня, М. Хилсенрат, Синтез 4-амино-азобензол 4-моно-и 3, 4-дисульфоновых кислот	665
В. Бэркэску, Е. Потамиан, Ускоренный анализ силикатов	670
ОХРАНА ТРУДА	
И. Виду, Охрана труда в лабораториях	673
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
К. Кристеску, Вещества с возможным противораковым действием. Сообщение III. Производные ряда 3,5 — дигидрокси — 1,2,4 — триозина (6 — Азелоцина)	675
ДОКУМЕНТАЦИЯ	675
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ	680
ХРОНИКА	685
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ	690

М. Н. Тиличенко, Эм. Бэрбулеску и Н. Бэрбулеску: **Конденсирование циклогексанона с *n*—и *изо*масляным альдегидом.**

В настоящей работе были обнаружены различные пути протекания реакций конденсации циклогексанона с *n*—и *изо*масляным альдегидом. Полученные продукты были проанализированы. От кетона III был получен семикарбазон XIII, а от кетона IУ — производное гидроксиламина XIУ. Восстановлением кетонов III и X в присутствии палладия были получены изомерные насыщенные кетоны XI и XII. Описываются, как новые соединения, вещества II, III, IУ, УI, X, XIII, XIУ.

Rev. Chim. 12.11, p. 631
Д.К. 547, 594. 3: 547. 281. 4

Е. Шербан: **Окись магния из морской воды.**

Процесс основан на осаждении гидроокиси магния из водного раствора магниевой соли гидроокисью кальция. Этим методом получается сырье желаемой чистоты, из которого можно получить ряд огнеупорных изделий с различным содержанием минеральных веществ. Качество гидроокиси магния, полученной в проведенных опытах, отвечает требованиям промышленности огнеупоров.

Rev. Chim. 12. 11. p. 641
Д. К. 661. 846. 22: 546. 46—31

И. Флору, Х. Саниелевич, К. Стойческу, М. Комэняну: **О восстановлении нитробензола до *p*—аминофенола.**

Разработан метод получения *p*-аминофенола из нитробензола, алюминиевой стружки и разбавленной серной кислоты, с выходом 77-80%. Установлены соотношения реагирующих веществ и рабочие параметры для достижения максимального выхода *p*—аминофенола и минимильного количества анилина. Также разработан метод отделения *p*—аминофенола от анилина и непрореагированного нитробензола.

Rev. Chim. 12.11, p. 649
Д. К. 547.546:547.564

А. Спилиадис, Р. Т. Скип, И. В. Корня М. Хилсенрат: **Синтез 4 - амино-азо - бензол 4-моно-и 3, 4-дисульфоновых кислот.**

На основе изучения сульфонирования *p*-амино-азо-бензола были разработаны два варианта получения *p*-ААВМС и *p*-ААВДС кислот, которые позволяют протекание упрощенного технологического процесса в кратчайшее время, работая при температурах близких к нормальной, с минимальным расходом энергии и с общим выходом обеих кислот приблизительно в 90%. Установленный в окончательной форме процесс не описан в литературе.

Rev. Chim. 12.11.p. 665
Д. К. 547.556,33:547.541.1/2.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu und N. Bărbulescu, Die Kondensierung des Cyclohexanols mit *n* – und *i* – Butyraldehyd	631
M. Man, V. Preda, A. Popescu, Einige Aspekte der Herstellung von Phosphorsäure aus Vietnam-Phosphoriten	637
E. Şerban, Magnesiumoxyd aus Meerwasser	641
I. Zultner, Die Technik der Drucksinterung	645
L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu, Beiträge zur Reduktion des Nitrobenzols zu *p*-Aminophenol	649
A. Brenman, M. Weinberg, Beiträge zur Synthese des Melamins aus Harnstoff.	652
D. Săndulescu, Experimentelle Gaschromatographie	655
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGINGENIEURS	
M. Iacob, Probleme der Korrosionsbekämpfung in der Antibiotikafabrik in Jassy	659
LABORATORIUM	
A. Haneş, D. Săndulescu, Die Bestimmung des Silvins, des Furfurols und des Furfurylalkohols durch Chromatographie Gas-flüssig	664
A. Spiliadis, R. T. Schip, I. V. Cornea, M. Hilsenrath, Beiträge zur Synthese der 4-Amino-Azo-Benzol-4′-Mono und der 3,4′-Disulphonsäuren.	665
V. Bărcănescu, E. Potamian, Schnellanalyse der Silikate.	670
ARBEITSSCHUTZ	
I. Vidu, Der Arbeitsschutz im Laboratorium	673
KURZREFERATE	
C. Cristescu, T. Panaitescu, Substanzen mit eventueller cytostatischer Wirkung. III. Derivate der 3,5-Dihydroxi-1,2,4-triazine (6-Azauracil).	675
DOKUMENTIERUNG	675
WIRTSCHAFTLICHE KURZBERICHTE	680
CHRONIK	685
BUCHBESPRECHUNGEN	690

M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu, N. Bărbulescu: **Die Kondensierung des Cyclohexanols mit *n*- und *i*-Butyraldehyd.**

Es wird gezeigt, dass bei der diketonischen Kondensierung des Cyclohexanols mit den isomeren *n*- und *i*-Butyraldehyden die Kondensierung verschiedenartig verläuft. Die anfallenden Produkte werden analysiert: ausgehend von Keton III wurde das Semikarbazon XIII erzielt, ausgehend von IV erhielt man das Derivat des Hydroxylamids XIV, das dem Phorone entspricht. Durch die Hydrierung in Anwesenheit von Palladium verwandeln sich die ungesättigten Ketone III und X mit der gleichen Leichtigkeit in gesättigte Ketone, die den Isomeren XI und XII entsprechen.

Die Verbindungen II, III, VI, X, XIII und XIV sind zum ersten Mal in der Literatur beschrieben.

Rev. Chim. 12, 11, p. 631

D.K. 547.594.3 : 547.281.4

E. Şerban: **Magnesiumoxyd aus Meerwasser.**

Das Verfahren beruht auf der Fällung des in einer wässerigen Lösung eines Magnesiumsaltzes enthaltenen Magnesiumhydroxyds mittels Calciumhydroxid.

Ferner wird durch dieses Verfahren ein Rohstoff von gewünschter Reinheit erzielt, aus dem eine Reihe hitzebeständiger Stoffe mit verschiedenem Mineralgehalt hergestellt werden können. Das bei den durchgeführten Versuchen anfallende Magnesiumhydroxyd entspricht der von der Industrie der hitzebeständigen Materiale geforderten Qualität.

Rev. Chim. 12, 11, p. 641

D.K. 661.846.22 : 546.46–31

L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu: **Beiträge zur Reduktion des Nitrobenzols zu *p*-Aminophenol.**

Es wurde ein Verfahren zur Gewinnung des *p*-Aminophenols aus Nitrobenzol, Aluminiumspan und verdünnter Schwefelsäure mit einer Ausbeute von 77—80% ausgearbeitet. Ferner wurden die Verhältnisse der Reagenzien und die Arbeitsparameter für die Gewinnung einer maximalen Ausbeute an *p*-Aminophenol und einer möglichst geringen Menge von Anilin festgelegt. Gleichfalls wurde ein Trennungsverfahren des *p*-Aminophenols und des nichtreagierten Nitrobenzols vom Anilin ausgearbeitet.

Rev. Chim. 12, 11, p. 649

D.K. 547.546 : 547.564

A. Spiliadis, R. T. Schip, V. I. Cornea, M. Hilsenrath: **Beiträge zur Synthese der 4-Amino-Azo-Benzol-4′-Mono und der 3,4′-Disulphonsäuren.**

Auf Grund des Studiums der Sulphonierung des *p*-Amino-Azo-Benzols wurden zwei Varianten zur Herstellung der Säuren, *p*AABMS und *p*AABDS ausgearbeitet, die einen vereinfachten technologichen Prozess bedingen. Die Arbeitsdauer ist minimal, die Temperatur ist der Normaltemperatur nahe, der Energieverbrauch ist gering und die Gesamtausbeute für beide Säuren beträgt ungefähr 90%.

Das in der Endform ausgearbeitete Verfahren ist in der Literatur nicht beschrieben.

Rev. Chim. 12, 11, p. 665

D.K. 547.556.33 : 547.541.1/.2

SOMMAIRE

	Pag.
M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu et N. Bărbulescu, La condensation de la cyclohéxanone avec les aldéhydes *n*- et *i*-butyriques	631
M. Man, V. Preda, A. Popescu, Certains aspects de la fabrication de l'acide phosphorique à partir des phosphorites de Vietnam	637
E. Şerban, Oxyde de magnésium extrait de l'eau de mer	641
I. Zultner, La technique de la sintérisation sous pression	645
L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu, Contributions à la réduction du nitrobenzène au *p*-amino-phénol	649
A. Brenman, M. Weinberg, Contributions à la synthèse de la mélamine à partir de l'urée	652
D. Săndulescu, Chromatographie expérimentelle des gaz	655
LE GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
M. Iacob, Les problèmes de protection anticorrosive à la fabrique d'antibiotiques de Jassy	659
LABORATOIRE	
A. Haneş, D. Săndulescu, La détermination du sylvane, du furfurol et de l'alcool furfurilique par chromaotgraphie gaz-liquide	664
A. Spiliadis, R. T. Schip, I. V. Cornea, M. Hilsenrath, Contributions à la synthèse des acides 4-amino-azo-benzène-4′-mono- et 3.4′-disulfonique	665
V. Bărcănescu, E. Potamian, L'analyse rapide des silicates	670
PROTECTION DU TRAVAIL	
I. Vidu, Le protection du travail dans les laboratoires	673
BREVES COMMUNICATIONS	
C. Cristescu, T. Panaitescu, Substances à action cytostatique probable. Note III. Dérivés de la série de la 3,5-dihydroxi-1,2,4-triazine (6-Azauracil).	675
DOCUMENTATION	675
INFORMATIONS ECONOMIQUES	680
CHRONIQUE	685
COMPTES-RENDUS	690

M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu, N. Bărbulescu: **La condensation de la cyclohéxanone avec les aldéhydes *n*- et *i*-butyriques.**

On démontre que par la condensation dicétonique de la cyclohéxanone avec les aldéhydes isomères *n*- et *i*-butyriques le cours de la condensation est très différent. Les produits obtenus ont été analysés : à partir du cétone III on a préparé la semicarbazone XIII, à partir du IV le derivé de l'hydroxilamine XIV, analoguement au phorone. Par hydrogénisation en présence du palladium les cétones non-saturées III et X se transforment avec la même facilité en cétones saturées qui corespondent aux isomères XI et XII.

Les substances II, III, VI, X, XIII et XIV sont décrites pour la première fois dans la litérature.

Rev. Chim. 12, 11, p. 631
C.D. 547.594.3 : 547.281.4

E. Şerban: **Oxyde de magnésium extrait de l'eau de mer.**

Le procédé est basé sur la réaction de l'hydroxyde de calcium qui précipite l'hydroxyde de magnésium d'une solution aqueuse d'un sel de magnésium.

De même, au moyen de ce procédé on produit une matière première ayant la pureté désirée, á partir de laquelle on peut obtenir une série de produits réfractaires à teneur différente en substances minérales. L'hydroxyde de magnésium obtenu au cours des essais effectués correspond aux qualités requises par l'industrie des réfractaires.

Rev. Chim. 12, 11, p. 641
C.D. 661.846.22 : 546.46–31

L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu: **Contributions à la réduction du nitrobenzène au *p*-amino-phénol.**

On a élaboré un procédé d'obtention du *p*-amino-phénol à partir de nitrobenzène, limure d'aluminium et acide sulfurique dilué ; le rendement a été de 77—80%. On a établi les proportions des réactants ainsi que les paramètres technologiques pour l'obtention d'un rendement maximum de *p*-amino-phénol et d'une quantité minimum d'aniline. On a élaboré de même la méthode de séparation du *p*-amino-phénol de l'aniline et du nitrobenzènee non-réactionné.

Rev. Chim. 12, 11, p. 649
C.D. 547.546 : 547.564

A. Spiliadis, R. T. Schip, V. I. Cornea, M. Hilsenrath: **Contributions à la synthèse des acides 4-amino-azo-benzène-4′-mono- et 3,4′-disulfonique.**

Basé sur l'étude de la sulfonation du *p*-amino-azo-benzène, on a mis au point deux variantes pour l'obtention des acides *p*AABMS et *p*AABDS qui assurent un processus technologique simplifié, dans un intervale de temps minimum, en travaillent à des températures proches de la température normale, avec une consommation minimum d'énergie et présentant un rendement global pour les deux sortes d'acides d'environ 90%.

Le procédé établi dans sa forme finale n'est pas indiqué dans la litérature.

Rev. Chim. 12, 11, p. 665
C.D. 547.556.33 : 547.541.1/.2

CONTENTS

	Pag.
M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu and N. Bărbulescu, The condensation of cyclohexanone with *n*- and *i*-butyric aldehydes	631
M. Man, V. Preda, A. Popescu, Some aspects concerning the production of the phosphoric acid from Vietnamese phosphorites	637
E. Şerban, Magnesium oxide from sea water	641
I. Zultner, The technique of sintering under pressure	645
L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu, A contribution to the reduction of nitrobenzene to *p*-amino-phenol	649
A. Brenman, M. Weinberg, Contributions to the synthesis of melamine from urea	652
D. Săndulescu, Experimentel gas chromatography	655
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
M. Iacob, Problems of corrosion prevention at the antibiotics factory in Iaşi	659
LABORATORY	
A. Haneş, D. Săndulescu, Determination of sylvane, furfurol and furfuryl alcohol by means of gas-liquid chromatography	664
A. Spiliadis, R. T. Schip, I. V. Cornea, M. Hilsenrath, A contribution to the synthesis of the 4-amino-azo-benzene-4′-mono and 3,4′-disulphonic acids	665
V. Bărcănescu, E. Potamian, The rapid analysis of silicates.	670
WORK PROTECTION	
I. Vidu, Work protection in laboratories	673
BRIEF INFORMATIONS	
C. Cristescu, T. Panaitescu, Substances with probable cytostatic action. Note III. Derivates from the seria 3,5-dihylroxi-1,2,4-triazine (6-Azauracil)	675
DOCUMENTATION	675
ECONOMIC NEWS	680
CHRONICLE	685
BOOK REVIEWS	690

M. N. Tilicenko, Em. Bărbulescu, N. Bărbulescu: **The condensation of cyclohexanone with *n*- and *i*-butyric aldehydes.**

It is shown that the condensation process is highly different in the case of dicetonic condensation of cyclohexanone with the isomerous *n*- and *i*-butyric aldehydes. The products obtained have been analysed.

The semi-carbazone XIII has been prepared starting from the cetone III, and the derivate of hydroxylamine XIV from the cetone IV on the analogy of phorone. The non-saturated cetones III and X are being easily transformed into the corresponding saturated isomerous cetones XI and XII.

The substances II, III, VI, X, XIII and XIV are being described for the first time in the literature.

Rev. Chim. 12, 11, p. 631
D.C. 547.594.3 : 547.281.4

E. Şerban: **Magnesium oxide from sea water.**

The technique is based on the reaction of calcium hydroxide which precipitates the magnesium hydroxide from an aqueous solution of a magnesium salt. A raw material of desired purity can also be produced by this method, from which a series of refractory products with various mineral substance contents can be obtained. The magnesium hydroxide obtained from the tests meets the quality requirements of the refractory industry.

Rev. Chim. 12, 11, p. 641
D.C. 661.846.22 : 546.46–31

L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu, M. Comăneanu: **A contribution to the reduction of nitrobenzene to *p*-aminophenol.**

A technique has been elaborated to obtain *p*-amino-phenol from nitrobenzene, aluminium splinter and diluted sulphuric acid with an efficiency of 77—80%. The reactant proportions and working parameters have been established in order to obtain a maximum quantity of *p*-aminophenol and a minimum quantity of aniline.

A method for separating the *p*-aminophenol from the aniline and the unreacted nitrobenzene has also been worked out.

Rev. Chim. 12, 11, p. 649
D.C. 547.546 : 547.564

A. Spiliadis, R. T. Schip, V. I. Cornea, M. Hilsenrath: **A contribution to the synthesis of the 4-amino-azo-benzene-4′-mono- and 3,4′-disulphonic acids.**

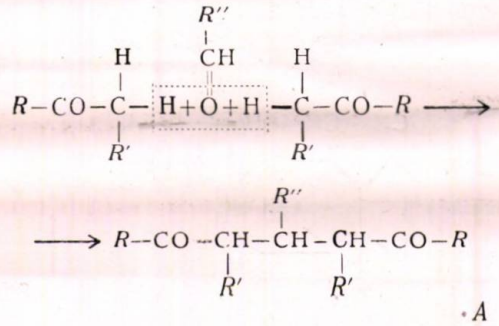
Based on the sulfonation study of the *p*-amino-azo-benzene, two variants have been established for the obtention of the *p*AABMS and *p*AABDS acids, ensuring the development of a simplified technological process with minimum time and energy requirements, working at temperatures near to the normal temperature. The total yield was about 90% for both acids. The technique established in its final forms is not indicated in the literature.

Rev. Chim. 12, 11, p. 665
D.C. 547.556.33 : 547.541.1/.2

CONDENSAREA CICLOHEXANONEI CU ALDEHIDELE *n*- ŞI *i*-BUTIRICE

Em. Bărbulescu, N. Bărbulescu şi M. N. Tilicenko
Universitatea „C. I. Parhon", Bucureşti
Universitatea de stat din Vladivostok, U.R.S.S.

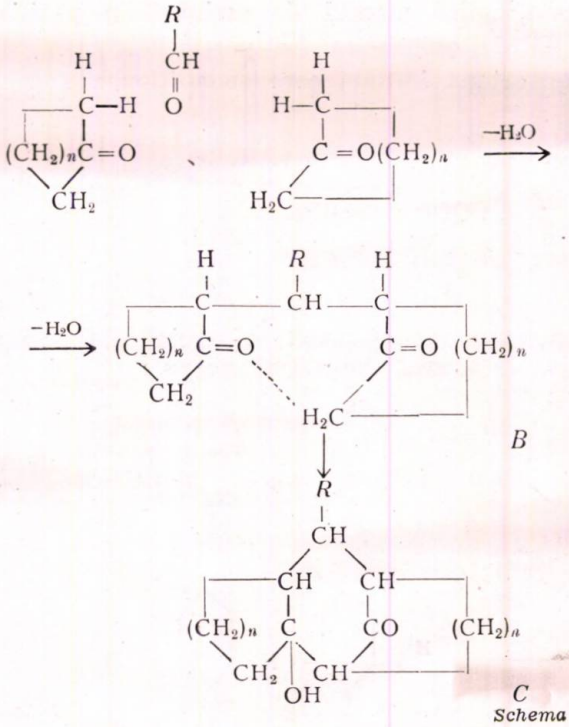
În lucrările iniţiate în anul 1949 la Universitatea „N. G. Cernîşevski" din Saratov — U.R.S.S. [1, 2] s-a arătat că prin condensarea cetonelor α-metilice sau α-metilenice cu aldehidele aromatice sau alifatice procesul poate fi îndreptat în direcţia formării de δ-dicetone de forma *A*, după schema generală ;



A

Schema 1

Un interes deosebit a prezentat condensarea cetonelor ciclice care conţin încă o grupare metilen în poziţia α' (în special cetonele ciclice ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona), care dau posibilitatea δ-dicetonelor biciclice de tip *B* obţinute să se condenseze în cetolii corespunzători de tip *C* :

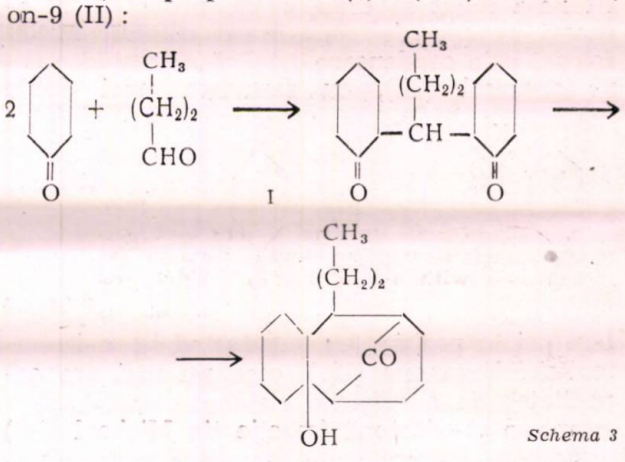


Schema 2

Din această categorie de condensări au fost efectuate reacţiile de condensare a ciclohexanonei cu aldehida benzoică şi cu furfurolul [4, 5] şi cu aldehida formică şi acetică [2, 6-10] *.

Prezenta interes studierea comparativă a condensării aldehidelor butirice normală şi izo.

Efectuînd reacţia de condensare a ciclohexanonei cu aldehida *n*-butirică se obţine δ-dicetona (I) α,α-butiliden-bis-ciclohexanona, cu un randament de 36—40%, care trece cantitativ în cetolul cristalin izomer 3,4-tetrametilen, 2-propil-biciclo-(3, 3, 1)-nonanol-4, on-9 (II) :

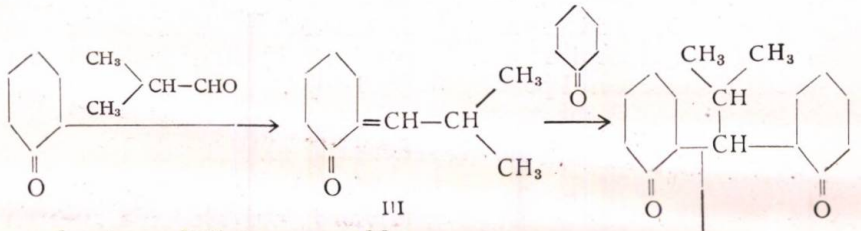


Schema 3

Efectuînd condensarea ciclohexanonei cu aldehida izobutirică exact în aceleaşi condiţii ca şi în cazul aldehidei *n*-butirice se obţine — cu randament de 41% — α-izobutilidenciclohexanona (III) şi — cu randament de 38% —

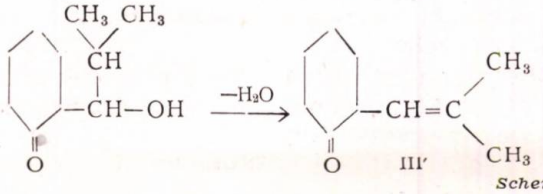
* Studiul nostru a fost început încă din anul 1949, iar multe dintre rezultate au fost publicate. Între timp, aceste reacţii de condensare au început să intereseze şi alte şcoli chimice. Astfel, J. Colonge efectuează condensarea aldehidei formice cu ciclohexanona [11], realizînd produsul de condensare dicetonică, despre care menţionează că nu se ciclocondensează. Mai tîrziu, în anul 1957, J. Plesek şi P. Munk [12] realizează condensarea ciclohexanonei cu aldehidele acetică şi propionică, constatînd formarea cetolilor triciclici corespunzători. Într-un studiu din anul 1959, S. Iulia şi D. Varech [13] publică rezultatele condensărilor de acest gen fără a menţiona lucrările noastre, considerînd drept produşi noi o serie de produşi descrişi de noi încă din anul 1953 şi recenzaţi în literatura de specialitate. Recercetînd literatura, aceşti autori revin şi precizează că au luat cunoştinţă de lucrările noastre, recunoscînd prioritatea noastră în acest domeniu [14, 15].

α,α'-diizobutilidenciclohexanona (IV). Din reziduul rămas de la distilare se separă cu randament de 1% cetolul 3, 4-tetrametilen, 2-izopropil-biciclo-(3,3,1)-nonanol-4, on-9 (Iv)*, iar printr-o distilare a reziduului la vacuum se separă cu randament de numai 3% δ-dicetona α, α-izobutiliden-bis-ciclohexanona (V) în stare impură, care se ciclizează în cetolul (VI) sub influența alcaliilor :



III

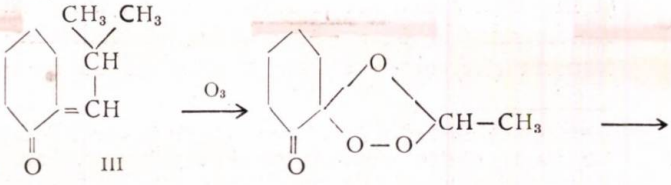
Faptul că în aceleași condiții în care aldehidele cu catenă neramificată dau 1,5-dicetone aldehida izobutirică dă — cu randament destul de bun — α-izobutilidenciclohexanona III ne-a făcut să credem că probabil în această reacție de condensare cetolul inițial format prin condensare cetolică se deshidratează anormal (III), cu formarea unei duble



Schema 5

legături în poziția β,γ, conducînd la α-izobutenilciclohexanona (III'), care nu mai are capacitatea de a adiționa ciclohexanona, spre a forma o .δ-dicetonă (reacție tip Michael [16])

Această ipoteză cade, deoarece prin ozonizare se constată că legătura dublă se află totuși în poziția α, β, obținîndu-se acid adipic (IX) :

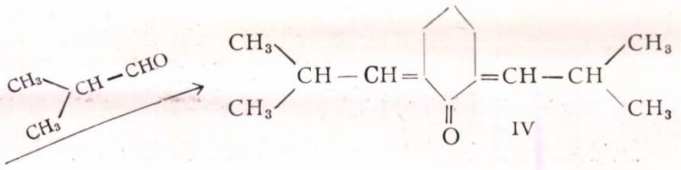


III IX

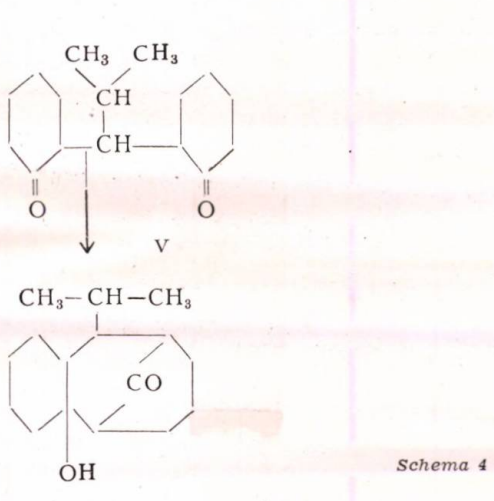
Schema 6

* Cetolii II și VI izomeri sînt foarte apropiați ca punct de topire (p.t. : II = 162—163°C ; VI = 163,5—164°C) ; ei prezintă însă o depresiune a punctului de topire mixt cu circa 5—6°C. De asemenea, fiecare dintre ei prezintă o depresiune a punctului de topire mixt cu cetolul 3,4-tetrametilen, 2-metil-biciclo-(3,3,1) nonanol-4, on-9 (VII). Acest cetol VII rezultă prin condensarea aldehidei acetice cu ciclohexanona în mediu alcalin [6—10], sau — așa cum au arătat J. Plesek și P. Munk [12] — chiar prin condensarea etilatului de sodiu cu ciclohexanona, evident cu randament mult mai mic. Acest fenomen este interpretat de acești autori printr-o reacție de oxido-reducere între ciclohexanonă și alcoolul etilic. Faptul că cetolii obținuți de noi (II) și (V) dau depresiune cu cetolul (VII) denotă că în condițiile de condensare nu a avut loc vreo reacție de oxido-reducere.

Care este atunci cauza datorită căreia reacția Michael nu are loc în cazul condensării



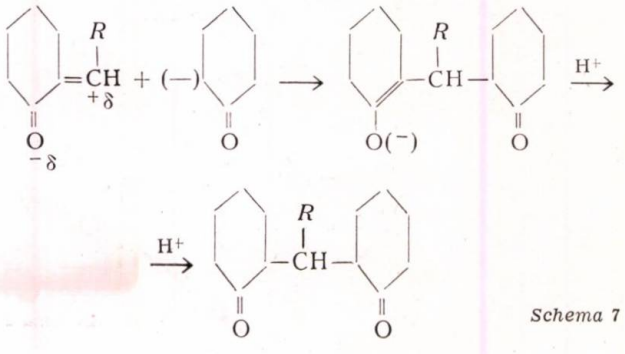
IV



V VI

Schema 4

dicetonice, produsele principale fiind cetonele III și IV ? Probabil că intervine efectul respingător de electroni al grupării izopropil sau o împiedicare sterică. În general, pentru ca reacția Michael să aibă loc, este nevoie ca molecula cetonei α, β-nesaturate să fie polarizată, adică atomul de carbon din poziția β față de oxigen să fie parțial electropozitiv, iar cetona inițială care se adiționează să fie enolizată sau să poarte o sarcină electronegativă la atomul de carbon din β :



Schema 7

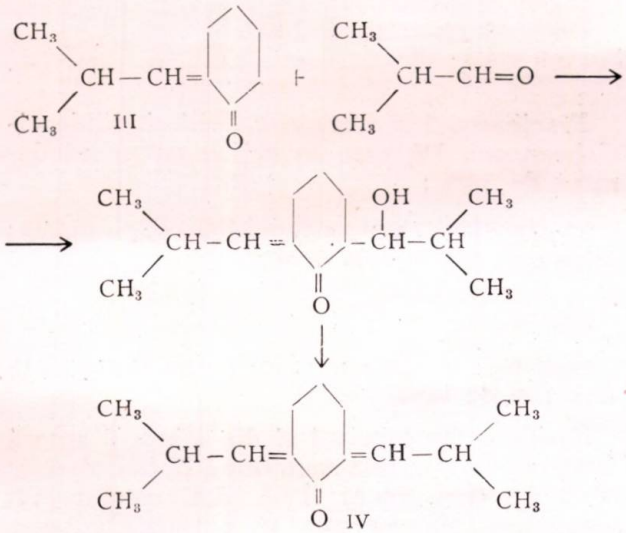
Cum radicalul izopropil este respingător de electroni, va împiedica formarea unui atom de carbon electronegativ în poziţia β a cetonei α, β-etilenice, ceea ce va îngreuia efectuarea reacţiei Michael.

Pentru verificarea inerţiei α-izobutilidenciclohexanonei III s-a efectuat reacţia Michael comparativ cu α-butilidenciclohexanona X [17]; s-a constatat că, în aceleaşi condiţii, în primul caz nu se observă nici o ridicare a temperaturii, iar în cel de-al doilea caz, la adăugarea hidroxidului de sodiu alcoolic, temperatura creşte de la 24 la 38°C în decurs de 15 min.

După spălarea cu apă acidulată se obţine în primul caz prin distilare α-izobutilidenciclohexanona iniţială iar în cel de-al doilea caz se obţine cetolul triciclic II, cu un randament de 30%, avînd p.t. = 163°C.

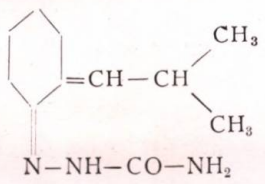
Aceste fapte experimentale pledează în favoarea mecanismului reacţiei Michael sub forma descrisă mai sus*.

Faptul că cetona III nu intră în reacţia Michael o face să fie oarecum stabilă, aşa că în condiţiile de reacţie destul de energice cea de-a doua grupare $\diagdown CH_2$ din poziţia α' faţă de carbonil va reacţiona cu formarea unui cetol intermediar care prin deshidratare conduce la α,α'-diizobutilidenciclohexanona (IV)



Schema 8

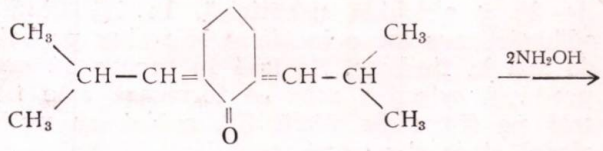
α-izobutilidenciclohexanona reacţionează cu semicarbazida, dînd semicarbazona corespunzătoare (XIII):



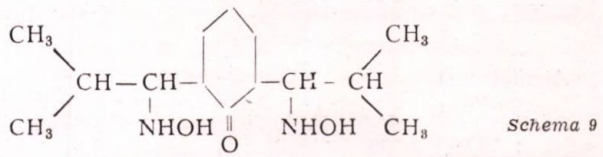
XIII

pe cînd α, α'-diizobutilidenciclohexanona IV nu reacţionează, probabil datorită unei împiedicări sterice.

În schimb, prin tratare cu hidroxilamină în mediu de alcool etilic, α, α'-diizobutilidenciclohexanona IV adiţionează două molecule de NH_2OH, conducînd la un derivat al hidroxilaminei substituite (XIV), fără ca gruparea carbonil să intre în reacţie:



IV



XIV

Schema 9

Reacţia este analogă foronei şi celorlalte cetone de acest tip [18].

Deci în condiţiile în care aldehidele normale dau 1,5-dicetone, aldehida izobutirică conduce în special numai la produşii intermediari de condensare crotonică (mono- şi di-).

Modificînd însă solventul, amestecul poate fi încălzit la o temperatură mai ridicată, iar randamentele în dicetona V şi cetolul VI cresc.

Astfel, efectuînd condensarea în prezenţă de izobutilat de sodiu în alcool izobutiric, am obţinut cetolul VI cu un randament de 9% şi δ-dicetona V cu un randament de ~ 11%.

Deci ridicînd temperatura se constată o îmbunătăţire a randamentului în produşii de condensare dicetonică.

Temperatura nu poate fi însă mărită prea mult deoarece se ajunge la temperatura critică de descompunere specifică 1,5-dicetonelor, care pentru tipul studiat este intervalul 130—170°C:

Schema 10

* Viteza de hidrogenare însă a dublei legături a celor două cetone α,β-nesaturate III şi X pe catalizator de paladiu este aceeaşi, obţinîndu-se cu randament aproape cantitativ α-izobutilciclohexanona (XI) şi α-butilciclohexanona (XII).

Partea experimentală

1. *Condensarea ciclohexanonei cu aldehida n-butirică*

În amestecul a 100 cm³ (98 g) ciclohexanonă și 100 ml soluție alcoolică de NaOH *n* introdus într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator și pîlnie de picurare se introduce timp de 3 ore cantitatea de 25 g aldehidă *n*-butirică. În tot timpul adăugării are loc o încălzire la reflux pe baia de apă la fierbere. Se lasă în repaus 12 ore, produsul cristalin care se formează este filtrat pe filtru de sticlă G3, spălat cu puțin alcool etilic și cu apă, apoi lăsat la aer să se usuce. Se obțin 31 g (randament 36%) cetolul II, p.t. = 161—163°C, după recristalizare din benzen, p.t. = 162—163°C.

Analiză

Găsit %: C 76,75; H 10,51; pentru $C_{11}H_{20}O_2$ (II) calc.: 76,80; 10,40.

2. *Condensarea ciclohexanonei cu aldehida izobutirică în prezența* NaOH, *în alcool etilic*

În amestecul a 400 cm³ (392 g) ciclohexanonă, 400 ml soluție alcoolică NaOH *n* introdus într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator și pîlnie de picurare se introduce timp de 4 ore cantitatea de 90 g aldehidă izobutirică. În tot timpul adăugării are loc o încălzire la reflux pe baia de apă la fierbere. Se lasă în repaus 12 ore, produsul de reacție este neutralizat cu HCl diluat, se adaugă 500 ml apă, se extrage cu eter etilic produsul de condensare și după uscarea pe Na_2SO_4 anhidru se distilă eterul; produsul care rămîne — 460 g — se distilă la 10 mm cînd distilă aproape complet între 50—190°C. Reziduul 10,5 g (se transformă într-o masă sticloasă brună, prin răcire).

Tabela 1

LUAT SPRE DISTILARE 460 g

Fracțiunea,	Temperatura, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Grame
1	61— 67	15	1,4520	230,0
2	67—108	10—15	1,4 01	12,5
3	108—114	10—11	1,4310	80,0
4	114—140	10	1,4881	30,0
5	140—160	5	1,5040	60,0
Reziduu peste 160°C				40,0
				Total 454,5

Fracțiunile 3 și 4 (tabela 1) sînt reunite și distilate din nou la o coloană cu umplutură de 50 cm lungime.

Tabela 2

LUAT SPRE DISTILARE 110 g

Fracțiunea	Temperatura, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Grame
1	48—97	5	1,4710	7,5
2	97—99	5	1,4808	78,0
Reziduu peste 99°C				24,0
Pierderi				0,5

Fracțiunea 2 reprezintă α-izobutilidenciclohexanona III, care se obține cu un randament de 41% față de aldehida izobutirică și are constantele:

p.f. 97—99°/5 mm; n_D^{20} — 1,4808; D_4^{20} — 0,9339; MR_D găsit 46,299; calc. 45,724.

Analiză

Găsit %: C 78,70; H 10,60; pentru $C_{10}H_{16}O$ (III) calc.: 78,95; 10,52.

Fracțiunea 5 din tabela 1 și reziduul din tabela 2 (62 + 24 g) sînt distilate pe o coloană de 30 cm, cu umplutură:

Tabela 3

LUAT SPRE DISTILARE 86 g

Fracțiunea	Temperatura, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Grame
1	100—126	3	1,4870	7,0
2	126—127,5	3	1,5041	49,0
Reziduu peste 130°C				28,0

Fracțiunea 2 reprezintă α,α'-diizobutilidenciclohexanona IV, care se obține cu un randament de 38%:

p.f. 126—127°,5/3 mm; n_D^{20} — 1,5041; D_4^{20} — 0,9618; MR_D găsit 63,829; calc. 63,314.

Analiză

Găsit %: C 81,31; H 10,82; pentru $C_{14}H_{22}O$ (IV) calc.: 81,55; 10,68.

Reziduul din tabela 1 și din tabela 3 separă după cîteva zile prin tratare cu NaOH alcoolic *n* 3 g (randament 1%) din cetolul VI. După neutralizarea soluției, extracția cu eter și distilarea fracționată temperatura crește treptat neavînd nici un palier. Se reține fracțiunea cu p.f. 168—179°/1 mm, 10 g, care conține δ-dicetona V, întrucît prin tratare cu un volum egal de NaOH alcoolic se transformă în 9 g din cetolul cristalin VI. Recristalizat din benzen p.t. 163,5 — 164°C.

Analiză

Găsit %: C 76,71; H 10,47; pentru $C_{16}H_{26}O_2$ calc.: 76,80; 10,40.

3. *Ozonizarea α-izobutilidenciclohexanonei* III

În eprubeta de ozonizare se introduc 10 g α-izobutilidenciclohexanonă III dizolvată în 34 ml cloroform. Se răcește la —60°C și se introduce timp de 7 ore un curent de oxigen ozonizat.

După aceea se încălzește pînă la +5°C, apoi se adaugă 40 ml apă. Amestecul se încălzește slab și se ajunge la peste 45°C. Apoi se distilă. Din distilatul cloroformic prin tratare cu o soluție saturată de bisulfit de sodiu se separă aldehida sub formă de combinație bisulfitică.

Prin descompunere cu Na_2CO_3 se separă aldehida, care este identificată sub formă de combinație dimedonică p.t. 151—153°C.

După îndepărtarea cloroformului rămîne acidul adipic care după recristalizare din alcool etilic are p.t. 149—150°C. Nu dă depresiune cu o probă autentică.

4. *Reacția cetonelor* III *și* IV *cu semicarbazida*

a) În soluția a 5 g clorhidrat de semicarbazidă în 10 g alcool etilic, se adaugă 5 g Na_2CO_3. Se încălzește pe baia de apă la fierbere pînă nu se mai degajă CO_2. Se adaugă apoi 5 g α-izobutilidenciclohexanonă dizolvată în 10 ml alcool etilic. Se fierbe timp de 10 min, apoi se toarnă conținutul în 100 ml apă. Precipită semicarbazona XIII, 5,5 g cu p.t. 148—153°C. După recristalizare din alcool etilic, p.t. 158—159°C.

Analiză
Găsit % : N 20,13 ; pentru $C_{11}H_{19}ON_3$ (XIII) calc. 20,09.

b) În condiții identice cetona IV nu reacționează.

5. *Reacția de oximare a α, α'-diizobutilidenciclohexanonei* IV

În soluția a 100 ml alcool etilic, 5 g $NH_2OH.HCl$, 3 g NaOH se adaugă 10 g cetonă II. Se încălzește la reflux 30 min apoi se toarnă în 600 ml apă. Precipită o substanță cristalină cu p.t. 124—129°C (nerecristalizată). După recristalizări repetate din alcool etilic p.t. 138—139,5°C.

Analiză
Găsit % : N 10,04 ; pentru $C_{14}H_{28}O_3N_2$ (XIV) calc. 10,29.

6. *Condensarea ciclohexanonei cu aldehida izobutirică în prezența de izobutilat de sodiu în alcool izobutilic*

În 100 ml ciclohexanonă și 50 ml soluție *n* izobutilat de sodiu se adaugă treptat timp de 2 ore încălzind la fierbere ($t = 115°$) 19 g aldehidă izobutirică în 20 ml alcool. Se lasă în repaus 24 ore. Se antrenează cu vapori de apă alcoolul și ciclohexanona nereacționată. Produsul uleios care rămîne se transformă după cîteva zile în cristale de 3,4-tetrametilen, 2-izopropil-biciclo- (3, 3, 1), nonanol-4, on-9 VI. Se separă prin filtrare pe filtru G4, obținîndu-se 5,9 g (randament 9%) cetol cu p.t. 163—164°C (după recristalizare din benzen).

Filtratul, după neutralizare, este distilat la vacuum cînd se obțin aproximativ aceleași fracțiuni ca în cazul condensării în prezența de alcool etilic, cu deosebirea că predomină fracțiunile cu temperatura de fierbere mai ridicată. Fracțiunea 170—185°/1 mm depune prin tratare cu NaOH alcoolic 8 g cetol VI (randament 11%). Se poate considera că în acest caz randamentul a fost de 20% în produsul de condensare dicetonică.

7. *Prepararea α-butilidenciclohexanonei* X

Prepararea α-butilidenciclohexanonei se face prin utilizarea metodei descrise de V. Grignard și M. Dubien [17] de a condensa aldehida cu cetona în mediu apos slab alcalin în prezența unui volum egal de eter la temperatura camerei, cetolul obținut fiind distilat la vacuum cu 1% acid oxalic sau acid *p*-toluensulfonic.

Plecînd de la 100 g ciclohexanonă și 36 g aldehidă *n*-butirică se obțin 30 g α-butilidenciclohexanonă X (randament 39,5%), avînd constantele :

p.f. 100—102°/7 mm ; n_D^{20} — 1,4815 ; D_4^{20} — 0,9385.

Analiză
Găsit % : C 78,84 ; H 10,53 ; pentru $C_{10}H_{16}O$ (X) calc. : 78,95 ; 10,52.

8. *Reacția Michael între ciclohexanonă și n-butilidenciclohexanonă* X

În soluția a 20 g *n*-butilidenciclohexanonă și 50 g ciclohexanonă la 24°C se adaugă dintr-odată 50 ml soluție alcoolică NaOH *n*. Temperatura se ridică de la sine la 38°C timp de 15 min. După cîteva zile precipită 11,9 g (randament 30%) cetolul II care după recristalizare are p.t. 162—163°C (alcool etilic) și nu dă depresiune cu produsul preparat anterior.

9. *Reacția Michael între ciclohexanonă și α-izobutilidenciclohexanonă* III

În soluția a 20 g izobutilidenciclohexanonă și 50 g ciclohexanonă la 24°C se adaugă deodată 50 ml soluție alcoolică de NaOH *n*. Nu are loc nici o ridicare de temperatură. Se încălzește pe sită la 80°C apoi se lasă în repaus o săptămînă.

După descompunere cu apă, stratul organic se adună la suprafață, deci are densitatea mai mică decît a apei. După neutralizare se distilă la vacuum, cînd se recuperează cetonele inițiale, ciclohexanona și α-izobutilidenciclohexanona (III).

10. Hidrogenarea cetonelor α,β-nesaturate III *și* X *în prezența catalizatorului de platină*

Hidrogenarea s-a făcut utilizînd o instalație obișnuită de sticlă pentru hidrogenare la presiunea atmosferică. Rezultatele sînt trecute în tabela 4.

Tabela 4

Cetona	Cantitate, g	n_D^{20}	Alcool etilic, l,n	Catalizator paladiu, g	Volum de H_2 (760,0), cm^3	Timp de absorbție, h
III	18,68	1,4808	20	0,5	2730	4
X	18,70	1,4815	20	0,5	2725	4

După filtrarea catalizatorului și distilarea alcoolului etilic se distilă cetonele saturate la vacuum. Din cetona III rezultă :

Tabela 5

LUAT SPRE DISTILARE 19 g

Fracțiunea	Temperatura, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Cantitatea, g
1	80—85	5	1,4501	0,3
2	85—86	5	1,4505	17,6
Reziduu				0,8

Fracțiunea 2 este α-izobutilciclohexanona care rezultă cu un randament cantitativ avînd constantele :

p.f. 85—86°/5 mm ; n_D^{20} —1,4505 ; D_4^{20} —0,9011.

Analiză

Găsit % : C 77,83 ; H 11,81 ; pentru $C_{10}H_{10}O$ (XI) calc. : 77,92 ; 11,68.

Din cetona X rezultă prin distilare :

Tabela 6

LUAT SPRE DISTILARE 19 g

Fracțiunea	Temperatura, °C	Presiunea, mm	n_D^{20}	Cantitatea, g
1	84—86	5	1,4539	0,5
2	86—87	5	1,4541	17,8
Reziduu				0,8

Fracțiunea 2 este α-butilciclohexanona care rezultă cu un randament cantitativ avînd constantele :

p.f. : 86—87°/5 mm ; n_D^{20} —1,4541 ; D_4^{20} —0,9002.

Analiză

Găsit % : C 77,89 ; H 11,75 ; pentru $C_{10}H_{18}O$ (XII) calc. : 77,92 ; 11,68.

Concluzii

În lucrare s-a demonstrat că prin condensarea dicetonică a ciclohexanonei cu aldehidele izomere butirică normală și izo, mersul reacției este destul de diferit. În timp ce în condițiile condensării dicetonice aldehida normală conduce la produsul de condensare dicetonică δ-dicetona I cu un randament de 36—40 % care se ciclizează în cetolul corespunzător II, aldehida izobutirică conduce în special la cetona α,β-nesaturată III și la cetona dietilenică α,α′ IV, produsul de condensare dicetonică δ-dicetona V (care trece cantitativ în cetolul izomer VI) rezultînd doar cu un randament de 4 %.

S-a arătat că cetona α,β-nesaturată III are în reacția Michael o inerție (inerție care se datorește probabil unui efect steric sau electric) în comparație cu cetona α,β-nesaturată izomeră X care reacționează normal.

Condensarea dicetonică se poate produce cu un randament de ~ 20 %, schimbînd solventul — ceea ce permite ridicarea temperaturii la 115°C — și utilizînd acțiunea izobutilatului de sodiu în prezența alcoolului izobutilic.

Produsele obținute au fost analizate, iar de la cetona III s-a preparat semicarbazona XIII, de la cetona IV derivatul de la hidroxilamină XIV. Prin hidrogenarea în prezență de paladiu cetonele α,β-nesaturate III și X se transformă în cetonele saturate izomere XI și XII.

Substanțele II, III, IV, VI, X, XIII și XIV se descriu pentru prima dată în literatură.

BIBLIOGRAFIE

1. Tilicenko M. N., Astahova N. K., D.A.N. *74*, p. 951, 1950.
2. Tilicenko M. N., Anuarul Universității din Saratov, 1954.
3. Tilicenko M. N., J.O.H. *25, (87)*, p. 2503, 1955.
4. Tilicenko M. N., Harcenko V. G., D.A.N. *110*, p. 226, 1956.
5. Harcenko V. G., Lucrare de dizertație, Saratov, 1955.
6. Bărbulescu N., Lucrare de diplomă, Saratov, 1953.
7. Bărbulescu N., Apostolache Gh., Revista U.C.I.P. *8*, p. 101—105, 1955.
8. Bărbulescu N., Rev. Chim. *1*, p. 45—48, 1956.
9. Bărbulescu N., Revista U.C.I.P. *13*, p. 101—112, 1957.
10. Tilicenko M. N., Bărbulescu N., Analele U.C.I.P. *22*, p. 97—107, 1959.
11. Colonge J., Bull. Soc. Chim. *2*, p. 250, 1955.
12. Plesek J., Munk P., Coll. Czech. Chem. Comm. *5* (vol. 22), p. 1596, 1957.
13. Julia S., Varech D., Bull. Soc. Chim. *7—8*, p. 1127, 1959.
14. Julia S. și colaboratorii, Helv. Chim. Acta *63*, p. 1623, 1960.
15. Julia S., comunicare particulară.
16. Michael A., J. für prakt. Chem. *35*, p. 349, 1887.
17. Grignard V., Dubien M., Ann. Chim. (10), *2*, p. 287, 1924.
18. Harries C., Jablonski L., Ber. *51*, 549, p. 1376, 1898.

UNELE ASPECTE ALE FABRICĂRII ACIDULUI FOSFORIC DIN FOSFORITE DIN R. D. VIETNAM

Ing. Marinela Man, ing. Victoria Preda şi chim. Ana Popescu

Alături de azot şi potasiu, fosforul este un element de bază în nutriţia plantelor, asimilat de acestea sub formă de acid ortofosforic şi sărurile lui.

Deşi rezervele de fosfor total din soluri sînt mari, totuşi acestea nu pot asigura nutriţia plantelor în măsura necesară obţinerii unor recolte bogate. În faţa industriei chimice stă deci sarcina extinderii tipurilor şi formelor de îngrăşăminte minerale, care să corespundă cerinţelor crescînde ale agriculturii socialiste.

În prezent orientarea de bază în dezvoltarea sortimentelor de îngrăşăminte minerale este îndreptată către obţinerea de produse complexe, concentrate şi granulate, cu un conţinut cît mai ridicat în substanţe nutritive, în care fosforul să se găsească în cantitate de minimum 70%, sub formă solubilă în apă.

Indiferent care este forma şi tipul de îngrăşămînt concentrat, acidul fosforic este un produs intermediar şi reprezintă prima fază în industria acestora, fie că se obţine superfosfat triplu, fie fosfaţi de amoniu.

Acidul fosforic se obţine industrial prin două procedee, şi anume unul pe cale umedă, care constă în solubilizarea fosfaţilor naturali cu acid sulfuric şi altul pe cale uscată prin sublimarea fosforului din roca fosfatică, în cuptoare electrice, urmată de oxidarea şi hidratarea acestuia.

Procedeul de fabricare pe cale umedă a acidului fosforic se va extinde şi mai mult în viitor, din considerente tehnico-economice ca: preţ de cost mai scăzut, posibilitate de recuperare a produselor secundare — uraniu, vanadiu, pămînturile rare, fluor — precum şi datorită aplicării la fabricarea îngrăşămintelor lichide complexe.

La Icechim, în cadrul laboratorului de îngrăşăminte, s-a pus problema studierii comportării fosforitei de Vietnam la atacul cu acid sulfuric — în vederea obţinerii acidului fosforic după metoda cu dihidrat — întrucît această rocă fosfatică este o materie primă cu utilizări recente în industria îngrăşămintelor.

Încercări de laborator

Reacţiile principale care au loc la tratarea rocii fosfatice, de obicei fluorapatita, cu acid sulfuric, în vederea obţinerii acidului fosforic, sînt:

$$2Ca_3[PO_4]_2 \cdot CaF_2 + 12H_3PO_4 \rightarrow 8CaH_4(PO_4)_2 + 4HF \quad (1)$$

$$CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (2)$$

Chimismul obţinerii acidului fosforic este simplu, însă reacţiile care au loc sînt complicate din cauza impurităţilor existente în roca fosfatică.

Nefelinul, glauconitul şi alte minerale conţinute în roca fosfatică pun în libertate bioxid de siliciu, care reacţionează cu acidul fluorhidric astfel:

$$4HF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O \quad (3)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2 \quad (4)$$

$$Na_2O(K_2O) + H_2SiF_6 \longrightarrow Na_2SiF_6 + H_2O \quad (5)$$

Tensiunea de vapori a acidului fluosilicic deasupra soluţiilor de H_3PO_4 creşte odată cu ridicarea temperaturii sau cu mărirea concentraţiei acestuia. În condiţiile procesului de extracţie, în faza gazoasă, împreună cu vaporii de apă, se degajă şi tetrafluorură de siliciu, după reacţia:

$$H_2SiF_6 \longrightarrow SiF_4 + 2HF.$$

În cazul cînd materia primă conţine carbonaţi de calciu şi magneziu, aceştia trec în soluţie conform reacţiei:

$$CaCO_3(MgCO_3) + H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CaSO_4(MgSO_4) + CO_2 + H_2O \quad (6)$$

Pe lîngă impurităţile arătate, fosfaţii naturali mai conţin şi oxizi de fier şi aluminiu, precum şi hidraţii acestora (hematit, limonit), care se dizolvă în acidul fosforic obţinut, saturînd soluţia în săruri de fier şi aluminiu, după reacţia:

$$Fe_2O_3(Al_2O_3) + 2H_3PO_4 \longrightarrow 2FePO_4(AlPO_4) + 3H_2O.$$

Fosfaţii de fier rămîn, în anumite condiţii de concentraţie şi temperatură, un timp oarecare în stare suprasaturată în soluţia de acid fosforic, însă în cazul extracţiei, cea mai mare parte precipită sub formă de $FePO_4.2H_2O$ şi $FeH_3(PO_4)_2.2{,}5H_2O$.

La atacul fosfaţilor naturali cu acid sulfuric rezultă ca produs principal o soluţie de acid fosforic, alături de un produs secundar — sulfatul de calciu, un precipitat voluminos care trebuie îndepărtat prin filtrare şi apoi spălat.

În fabricarea acidului fosforic se urmăresc:

— Obţinerea unui randament maxim de extracţie a P_2O_5.

— Producerea unui precipitat de sulfat de calciu uşor filtrabil şi din care acidul fosforic reţinut să poată fi îndepărtat uşor cu o cantitate minimă de apă.

— Obținerea unui acid fosforic cît mai concentrat, 30—32% P_2O_5, și a unei cantități cît mai mici de sulfat de calciu dizolvat.

Fabricarea acidului fosforic comportă trei operații principale, și anume: dezagregarea rocii fosfatice cu acid sulfuric în vederea solubilizării P_2O_5, filtrarea și spălarea turtei de fosfoghips și concentrarea acidului fosforic obținut, fie pînă la 38—39% P_2O_5 (la obținerea fosfaților de amoniu), fie pînă la 54% P_2O_5 (la obținerea superfosfatului triplu).

Condiția principală de obținere a acidului fosforic prin metoda cu dihidrat este absența semihidratului la sfîrșitul procesului de extracție, pentru a se evita „întărirea" precipitatului la spălarea pe filtre sau în conductele de circulație.

Cristalele de $CaSO_4.2H_2O$, care apar ca formă stabilă în procedeul cu dihidrat, se pot prezenta în diferite forme și dimensiuni care se comportă diferit la filtrare și spălare.

Fabricarea acidului fosforic impune obținerea de cristale de ghips individuale, mari, rombice, a căror lungime nu depășește mai mult de 2—3 ori lățimea și a căror comportare la filtrare este foarte bună.

În laborator, s-a urmărit tocmai stabilirea condițiilor de formare a cristalelor de ghips care să îndeplinească deziderateie menționate și care să ușureze filtrarea, operația cea mai importantă în tehnologia fabricării acidului fosforic.

Caracteristicile fizico-chimice ale fosforitei de Vietnam au fost următoarele:

Componente	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SiO_2	F	MgO	CO_2	Umiditate
%	34,9	45,25	1,73	2,37	0,42	8,60	2,94	0,35	0,95	0,53

Analiza granulometrică a fost:

Refuz pe sita, mm	0,15	0,12	0,09	0,075	0,06	0,06
%	1,1	2,95	4,05	7,06	11,16	—88,84

Concentrația acidului sulfuric a fost de 76% și 94%; constatîndu-se însă că concentrația nu influențează randamentul de solubilizare, s-a lucrat numai cu acid sulfuric 94%, care favorizează bilanțul apei în sistem.

Pentru realizarea economicității depline într-o fabrică de îngrășăminte concentrate este necesar un control sever al condițiilor de reacție, în special la fabricarea acidului fosforic, printr-o utilizare eficientă a materiilor prime și a duratei de producție.

În acest scop s-a urmărit determinarea cantității necesare de acid sulfuric, care să asigure pe de o parte un randament maxim de solubilizare a P_2O_5, iar pe de altă parte obținerea de cristale de ghips ușor filtrabile și timpul optim de atac.

În teorie, cea mai economică utilizare a acidului sulfuric ar fi aceea care nu ar lăsa acid sulfuric liber nici în acidul fosforic produs și nici în ghipsul obținut ca produs secundar. În practică însă, este întotdeauna necesar un exces de acid. Menținerea acestuia la o valoare cuprinsă între 10 și 30 g/l SO_4^{2-} asigură condiții optime de lucru.

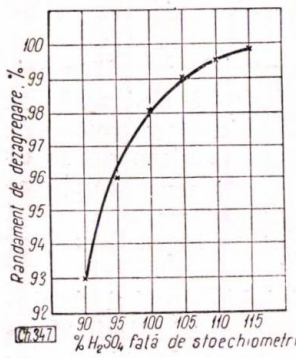
Încercările au fost efectuate cu cantități variabile de acid sulfuric, și anume 90—115% față de cantitatea stoechiometrică calculată la conținutul de CaO din roca fosfatică.

Tabela 1 și figurile 1 și 2 arată relația dintre cantitatea de acid sulfuric folosit la atac și randamentul de solubilizare a P_2O_5, precum și conținutul de ioni SO_4^{2-} din produsul finit.

Tabela 1

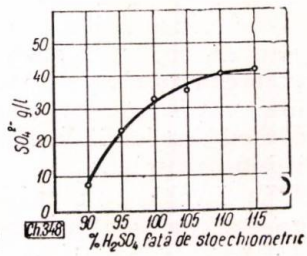
Numărul curent	Cantitatea de H_2SO_4, %	Randamentul de dezagregare, %	Analiza H_3PO_4	
			P_2O_5, g/l	SO_4^{2-}, g/l
1	90	93	354,3	7,4
2	95	96,1	376,2	23.86
3	100	98,7	389,2	32,86
4	105	99,1	386,6	35,4
5	110	99,5	380,6	40,8
6	115	99,8	425,4	41,6

Rezultatele obținute arată că o cantitate mărită de acid sulfuric influențează favorabil randamentul de dezagregare a rocii fosfatice, însă în același timp ridică conținutul de acid sulfuric liber în produsul finit. Aceasta are ca urmare obținerea de cristale de $CaSO_4.2H_2O$ care reține o cantitate mare de P_2O_5 solubil și în același timp filtrează greu.



1

Fig. 1. Variația randamentului de dezagregare cu cantitatea de H_2SO_4.



2

Fig. 2. Variația cantității de ioni SO_4^{2-} cu H_3PO_4 cu cantitatea de H_2SO_4 folosită la atac.

Din aceste considerente cantitatea de 95—100% H_2SO_4 față de cea calculată stoechiometric a dat cele mai bune rezultate.

Un al doilea factor important la solubilizarea rocii fosfatice este și timpul de reacție. Cunoașterea acestuia este necesară, pe de o parte pentru urmărirea randamentului de dezagregare, pe de altă parte pentru stabilirea timpului necesar formării ghipsului ca formă stabilă la terminarea operației de dezagregare; de respectarea condițiilor stricte de formare a cristalelor de fosfoghips depinde realizarea în bune condiții a operației următoare, filtrarea și spălarea.

La anumite intervale de timp au fost luate probe din pulpa obținută în scopul determinării timpului de reacție. Separarea fazei solide de cea lichidă a fost realizată prin filtrare pe creuzete filtrante cu placă poroasă. Faza solidă s-a spălat cu eter etilacetic pînă la reacție neutră față de metiloranj, pentru îndepărtarea completă a acidului fosforic și a apei și s-a uscat la temperatura camerei pînă la dispariția mirosului de eter. S-a analizat faza lichidă determinîndu-se P_2O_5, CaO și SO_4^{2-}, precum și faza solidă în vederea stabilirii naturii cristalohidratului separat. De asemenea, o parte din pulpa luată inițial s-a analizat în vederea stabilirii randamentului de dezagregare.

Turta filtrată și spălată cu eter etilacetic, după uscare, s-a analizat la spectrofotometru în infraroșu.

În figura 3 se prezintă rezultatele obținute privind influența timpului de reacție asupra randamentului de dezagregare.

Rezultatele obținute la infraroșu au arătat că în intervalul 5—30 min ~ 15% din sulfatul de calciu se găsește sub formă de semihidrat și restul ca dihidrat. După 2 ore de la atac, întreaga cantitate de semihidrat se transformă în ghips care rămîne ca fază stabilă și după 90 de zile de la preparare.

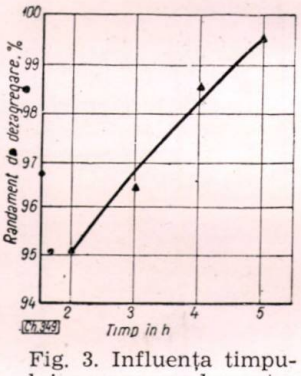


Fig. 3. Influența timpului asupra randamentului de dezagregare.

Deci, în condițiile noastre de lucru, timpul de reacție este determinat de obținerea unui randament maxim de solubilizare și nu de formarea ghipsului ca fază stabilă, la sfîrșitul operației de dezagregare. Așa după cum reiese din figura 3, timpul optim este de 4—5 ore, timp care asigură o dezagregare maximă, și anume de peste 99%.

Controlul temperaturii s-a dovedit de asemenea, a fi important pentru eficiența procesului. Temperatura constantă și cuprinsă între 75 și 80°C favorizează obținerea unei cantități maxime de cristale rombice, care se filtrează și se spală rapid. Întrucît căldura de reacție și de diluare ridică temperatura mai sus decît cea menționată, este necesară răcirea suspensiei prin insuflare de aer.

Pentru a reduce la minimum suprasaturarea fazei lichide a pulpei rezultate la atac, pe lîngă menținerea unui exces de acid sulfuric în tot timpul extracției, este necesară recircularea unei cantități de suspensie rezultată la atac.

Tabela 2

Nr. crt.	Raport de recirculare	Randament de dezagregare, %	Viteza de filtrare, kg/m², h	Analiza H_3PO_4		
				P_2O_5, g/l	SO_4^{2-}, g/l	F_2O_3, g/l
1	fără	98,5	520	381	24,1	6,5
2	1 : 1	98,7	830	389,2	32,7	9,61
3	2 : 1	99,2	700	390,2	42,6	10,5
4	3 : 1	99,7	630	393,6	54,78	12,6
5	5 : 1	99,8	450	395,1	72,1	15,8

În urma încercărilor făcute s-a constatat că există un raport de recirculare optim, care asigură obținerea de cristale de ghips cu viteză de filtrare mare. Odată cu mărirea raportului de recirculare, crește conținutul de ioni SO_4^{2-} în acidul obținut și prin aceasta se micșorează viteza de filtrare.

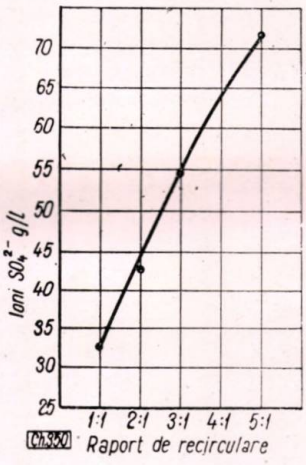


Fig. 4. Influența raportului de recirculare asupra conținutului de SO_4^{2-} în acid.

În tabela 2 și în figurile 4 și 5 sînt prezentate datele obținute în cazul unui raport de recirculare mare.

În condițiile optime stabilite s-a obținut în laborator un acid fosforic de compoziția chimică menționată în tabela 3.

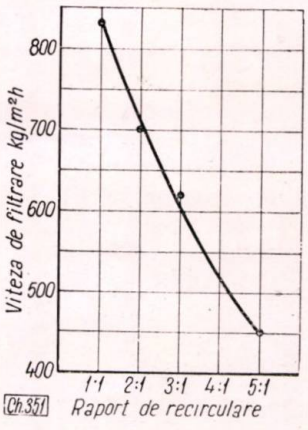


Fig. 5. Influența raportului de recirculare asupra vitezei de filtrare.

Concluzii

În urma verificărilor în laborator, s-a constatat că la prelucrarea fosforitelor din Vietnam la acid fosforic se obțin indici tehnologici comparabili cu acei stabiliți în cazul apatitei din Kola, materie primă cu cel mai înalt grad de puritate. Astfel: *1)* randamentul de descompunere a fosforitei atinge 98—98,5%; *2)*

randamentul de spălare a fosfoghipsului de acidul fosforic este de 97—98% ; *3)* viteza de filtrare are valori cuprinse între 700 și 800 kg/m^2.h material uscat.

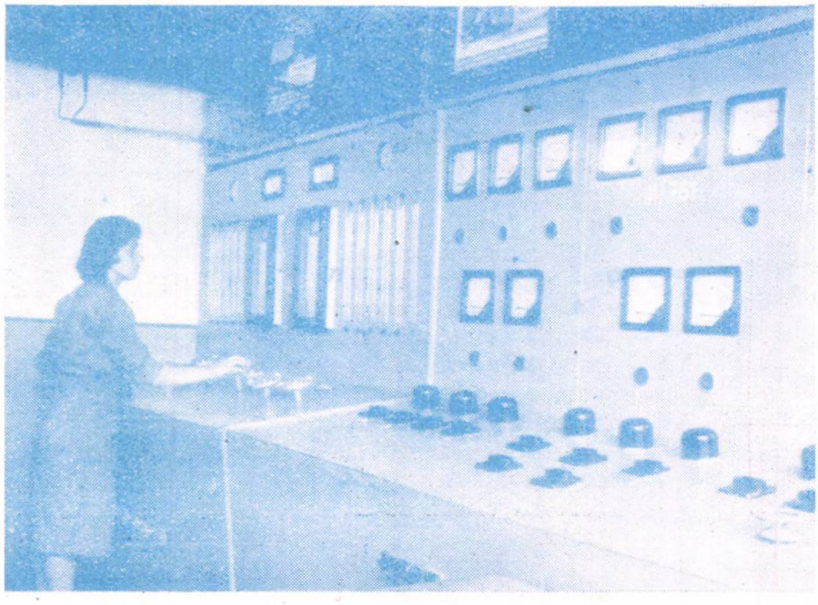
Tabela 3

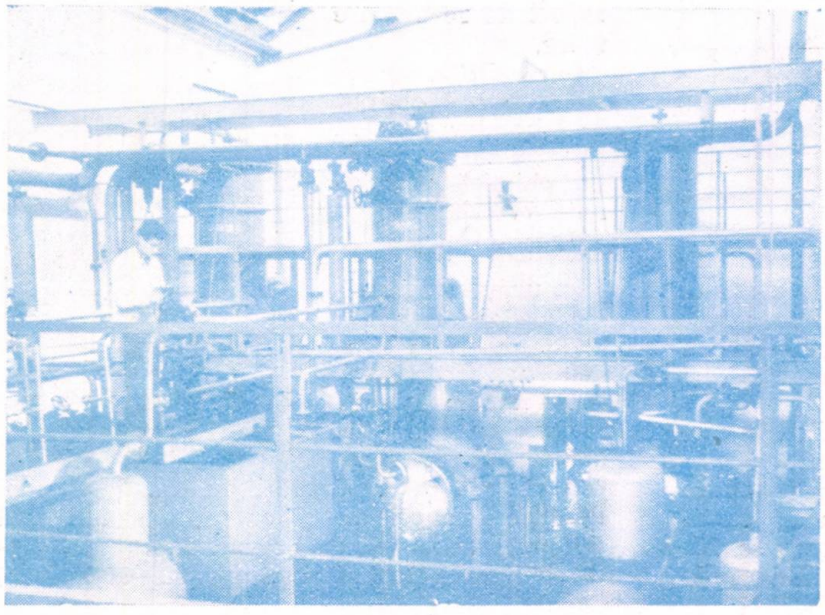
Componente	P_2O_5	CaO	SO_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	F	MgO	Greutate specifică
%	32,1	0,21	2,02	1,00	1,13	4,4	1,67	0,041	1,375

Din aceste motive fosforitele din Vietnam pot fi utilizate cu succes la fabricarea acidului fosforic cu un conținut de 30—32% P_2O_5 după metoda cu dihidrat.

BIBLIOGRAFIE

1. Greek F. B., Bless W. F., Sibley S. R., Ind. Eng. Chem. *52*, 1960, nr. 8, p. 638—644.
2. Pozin M. E., Tehnologia sărurilor minerale, Moscova, 1957.
3. Waggaman W. H., Acid fosforic, fosfați și îngrășăminte fosfatice, New York, 1952.
4. Voskresenski S. K., Himiceskaia nauka i promîșlennost, 1956, nr. 2, p. 129—138.
5. * * *, Chemical week, *87*, 1960, nr. 9, p. 69—72.
6. Taperova A. A., Șulghina N. M., Jurnal prikladnoi himii, 1950, nr. 1, p. 32—50.
7. Hamski E. V., Jurnal prikladnoi himii, 1959, nr. 5, p. 948—952.
8. Stewart R. F., Edwards F. N., The Industrial Chemist, 1960, nr. 8, p. 397—398.
9. Ghinsberg M., Himiceskaia promîșlennost, 1959, nr. 5, p. 443—445.
10. * * *, Journal of Agricultural and Food Chemistry, *5*, 1957, nr. 3, p. 161.
11. Dahlyren S. E., Acta polytechnica Scandinavica, 1960, Chem. seria 7.
12. Nordengren S., U.S. Patent 1.776.595.





Aspecte de la fabrica „Solventul"—Timișoara.

OXID DE MAGNEZIU DIN APA DE MARE

Ing. Elisabeta Şerban

Oxidul de magneziu prezintă o deosebită importanţă industrială, deoarece el constituie materia primă pentru producerea de mase refractare necesare în industria siderurgică şi metalurgică.

În ţara noastră, industria siderurgică şi metalurgică au luat o dezvoltare considerabilă. La cel de-al III-lea Congres al P.M.R., în sarcinile planului de dezvoltare se prevede o creştere a producţiei de oţel de 2,3 ori faţă de anul 1959. Concomitent cu dezvoltarea industriei siderurgice va creşte şi consumul de cărămizi refractare a căror materie primă este oxidul de magneziu.

Unul dintre procedeele de obţinere a oxidului de magneziu, aplicat pe scară industrială în multe ţări şi care poate fi luat în considerare şi pentru ţara noastră, este fabricarea oxidului de magneziu din apa de mare. În ultimul timp acest procedeu a luat locul celorlalte procedee de obţinere a oxidului de magneziu, ajungînd ca 90% din producţia de oxid de magneziu (în afară de cea produsă din magnezie naturală) să fie obţinută prin acest procedeu.

Acest procedeu soluţionează două probleme importante care atrăgeau atenţia chimiştilor de foarte mult timp. Faptul că apa de mare conţine elemente de mare valoare este bine cunoscut.

În acest caz se valorifică magneziul conţinut în apa de mare.

A doua problemă o constituie dolomita, carbonatul dublu de calciu şi magneziu, care prin ardere dă un amestec de var şi de oxid de magneziu. Prin acest procedeu se realizează şi avantajul de a recupera oxidul de magneziu din dolomită.

Procedeul menţionat mai prezintă avantajul de a obţine oxid de magneziu de puritate mare (99,9%), în comparaţie cu produsul obţinut prin calcinarea magneziei naturale, care poate avea o compoziţie variabilă.

Obţinîndu-se materia primă de puritate dorită se poate produce o gamă întreagă de mase refractare.

Principial, acest procedeu se bazează pe reacţia hidroxidului de calciu, care precipită hidroxidul de magneziu dintr-o soluţie apoasă a unei sări de magneziu. Există două metode de a precipita oxidul de magneziu din apa de mare :

1. Conform primului procedeu, se tratează apa de mare cu var (lapte de var). Reacţiile care au loc sînt următoarele :

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

2. A doua metodă constă în tratarea apei de mare cu lapte de dolomită ; hidroxidul de magneziu precipită conform reacţiilor :

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2Mg(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Din aceste reacţii reiese avantajul celui de-al doilea procedeu, care recuperează magneziul din apa de mare şi din dolomită. Un alt avantaj este că foloseşte o cantitate mai mică de apă de mare, deci necesită o instalaţie de dimensiuni mai reduse.

Materii prime

Pentru obţinerea oxidului de magneziu din apa de mare o deosebită importanţă prezintă compoziţia apei de mare.

Apa de mare şi de ocean conţine în medie 33—36 g/l săruri, din care 2 g oxid de magneziu care se găseşte sub formă de clorură de magneziu şi sulfat de magneziu.

Concentraţia în săruri a apelor Mării Negre este mai scăzută faţă de concentraţia apelor mărilor şi oceanelor din care se face în mod obişnuit extracţia magneziului.

Din tabela 1 rezultă că concentraţia în săruri a apei Mării Negre reprezintă jumătatea concentraţiei celorlalte ape de mări şi oceane.

Tabela 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A APEI DE OCEAN ŞI DE MARE

Denumirea	Greutate specifică	% greutate								
		$Ca(HCO_3)$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	NaCl	$MgBr_2$	Suma sărurilor	Suma sărurilor de Mg
Ocean	1,027	0,017	0,12	0,22	0,33	0,07	2,80	0,007	3,56	0,21
Marea Mediterană	—	0,016	0,13	0,24	0,31	0,05	2,85	—	3,63	0,21
Marea Neagră	1,014	0,027	0,058	0,12	0,16	0,04	1,45	0,003	1,97	0,107
Marea Caspică	1,91	—	0,09	0,31	1,06	0,017	0,81	—	1,29	0,129

În ceea ce privește conținutul în săruri de magneziu al apei Mării Negre există relativ puține date analitice. Sînt însă date analitice suficiente despre salinitatea totală a apelor Mării Negre. Între salinitatea totală a apei de mare și conținutul de săruri de magneziu există un raport constant egal cu 0,058.

În figura 1 se arată variația salinității în funcție de adîncimea apei de mare. Din această diagramă reiese că de la suprafață pînă la 10 m adîncime există variații ale salinității apelor mării. Aceste oscilații se datoresc influențelor apelor dulci precum și forței vînturilor care deplasează masa apei la suprafață.

Din datele existente rezultă că salinitatea medie a apelor Mării Negre este de 16 g/l, adică 0,9 g/l MgO.

A doua materie primă este dolomita. În țara noastră se găsesc rezerve considerabile de

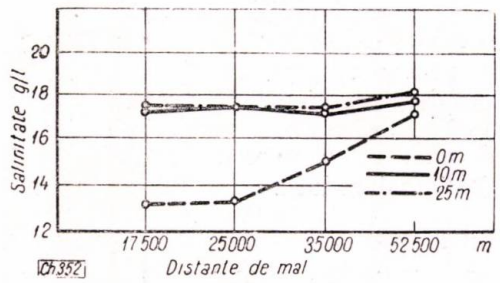


Fig. 1. Salinitatea apei Mării Negre la adîncimi și distanțe diferite.

dolomită — în apropiere de Marea Neagră—cu o compoziție corespunzătoare acestui procedeu. Dolomita din Dobrogea are un conținut mediu de 20% MgO și 30—35% CaO (tabela 2).

Tabela 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A DOLOMITEI

Nr. probei	% greutate				
	P.C.	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3
1	43,8	1,0	37,8	18,06	0,2
2	42,0	1,3	29,24	27,00	0,157
3	46,4	1,3	28,9	21,00	0,114

Fluxul tehnologic de obținere a MgO din apa de mare

Dolomita se calcinează la 1 000°C, într-un cuptor rotativ, apoi se stinge cu apă pentru prepararea laptelui de dolomită, într-o tobă de stingere. Laptele de dolomită este separat de fracțiunile de dolomită cu ajutorul unei site prevăzută la toba de stingere. Separarea se poate face și cu ajutorul unui hidrociclon.

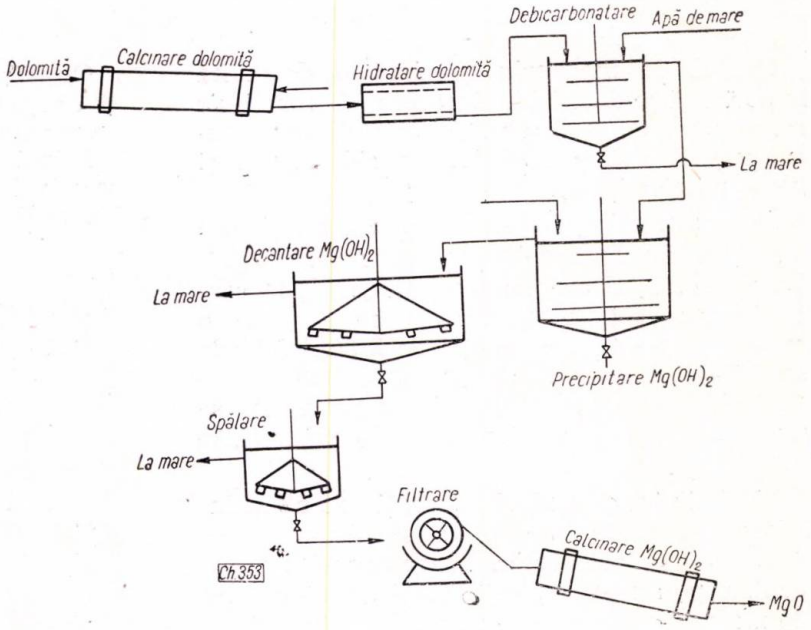


Fig. 2. Fluxul tehnologic de obținere a oxidului de magneziu din apa de mare.

Apa de mare se pompează din mare cu ajutorul unor pompe centrifugale, prin conducte de fontă și bazine de beton.

Prima fază constă în eliminarea bicarbonaților din compoziția apei de mare. Acești bicarbonați se îndepărtează, deoarece la precipitarea magneziului precipită și ei sub formă de carbonați de calciu, care impurifică produsul final.

Eliminarea bicarbonaților se face prin tratarea apei de mare cu lapte de dolomită. Reacțiile care au loc sînt următoarele :

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + Mg(OH)_2 + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O\ .$$

Carbonatul de magneziu format reacționează cu Ca $(OH)_2$ după reacția :

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2Mg(OH)_2\ .$$

Debicarbonatarea apei de mare se face în bazine de beton prevăzute cu agitatoare.

După terminarea reacției de debicarbonatare se lasă să decanteze carbonatul de calciu și apa de mare, lipsită de bicarbonați, merge la rezervoarele pentru tratarea propriu-zisă.

Precipitarea hidroxidului de magneziu se face cu lapte de dolomită, care se adaugă în cantitate stoechiometrică, necesară reacției de precipitare a magneziului. În timpul precipi-

tării, pH-ul soluției trebuie menținut la aproximativ 11.

Precipitatul de hidroxid de magneziu obținut ca suspensie este trecut în bazinele de decantare. Pentru mărirea vitezei de decantare se adaugă coagulanți de tipul poliacrilamidei.

Precipitatul de hidroxid de magneziu se trece cu ajutorul unor pompe cu diafragmă în bazinele de spălare. Spălarea precipitatului de magneziu se poate face cu apă de mare, cu apă de mare debicarbonatată sau cu apă dulce.

Hidroxidul de magneziu spălat este filtrat pe filtre cu vid, obținîndu-se o turtă de hidroxid de magneziu cu 50% umiditate. Apa reziduală de la decantare și din bazinele de spălare se aruncă în mare. Turta de hidroxid de magneziu se transportă la cuptorul rotativ, unde se calcinează la 1 600°C.

Produsul conține minimum 90% oxid de magneziu. În medie compoziția sa procentuală este: SiO_2 = 2,1%; Al_2O_3 = 1,4%; Fe_2O_3 = 1,4%; CaO = 2,5%; MgO = 92,4%.

Rezultate experimentale

În țara noastră s-a pus, de asemenea, problema recuperării magneziului din apa Mării Negre și a magneziului din dolomită. Deși conținutul în MgO al apei Mării Negre este mai mic decît al celorlalte mări și oceane, acest procedeu poate fi folosit, cu dezavantajul de a manipula volume mai mari de apă de mare.

Au fost efectuate încercări de obținere a oxidului de magneziu din apa Mării Negre pe o instalație experimentală. În lucrările experimentale au fost studiate următoarele faze:

1. Debicarbonatarea apei de mare

Conținutul în bicarbonați al apei Mării Negre este de 0,13—0,15 g/l exprimat ca CO_2.

Cantitatea de lapte de dolomită adăugată pentru precipitarea bicarbonaților este în cantitate stoechiometrică.

Timpul de reacție este în funcție de temperatura apei de mare.

Din tabela 3 reiese că temperatura apei de mare influențează timpul de reacție. La temperaturi de peste +12°C, reacția este mai rapidă, ajungînd ca la 20°C să dureze o oră, iar la temperaturi mai mici de +12°C, reacția este mai lentă, ajungînd ca la 3—4°C să dureze șapte ore.

Tabela 3

Temperetura apei de mare, °C	Timp de reacție, h	Timp de decantare, h
3	7	2 3
6	5	2—3
10	4—5	2—3
12	2	3 - 3
16	1—1 1/2	2 - 3
20	1—1 1/2	2—3
23	1—1 1 2	2—3
25	1—1 1/2	2—3

După terminarea reacției se lasă să decanteze carbonații formați. Decantarea carbonaților de calciu nu este influențată de temperatura apei de mare. După decantarea carbonaților, apa de mare debicarbonatată mai conține 0,03—0,05 g/l CO_2; de aici rezultă că eliminarea bicarbonaților nu se poate face total, ci numai 2/3 din conținutul inițial. Pierderile de magneziu din apa de mare în această fază sînt de 2—3%.

Debicarbonatarea apei de mare s-a făcut în bazine de beton prevăzute cu agitatoare.

2. Precipitarea hidroxidului

Apa de mare debicarbonatată se trece în bazinul de reacție propriu-zis, unde se adaugă lapte de dolomită în cantitatea stoechiometrică necesară reacției de precipitare a hidroxidului de magneziu.

Din încercările efectuate s-a constatat că precipitarea hidroxidului de magneziu are loc în 30 min, indiferent de temperatura apei de mare. Pentru ca precipitarea magneziului să se facă total, pH-ul soluției după adăugarea laptelui de dolomită trebuie să fie 10,5—11. Dozarea laptelui de dolomită trebuie făcută cu multă atenție, deoarece dacă se adaugă în exces se impurifică oxidul de magneziu cu CaO provenit din $Ca(OH)_2$ conținut în laptele de dolomită.

Randamentul de extracție la această fază este de 95—97%. Ținînd seamă și de pierderile de magneziu de la faza de debicarbonatare, randamentul total este de 92—95%.

3. Decantarea precipitatului de hidroxid de magneziu

Suspensia de hidroxid de magneziu care conține ~ 2,39—2,65 g/l $Mg(OH)_2$, se trece în bazinul de decantare. Din încercările efectuate rezultă că viteza medie de decantare este de 0,33—0,6 cm/min (fig. 3).

Această viteză de decantare este mică și faza necesită un timp îndelungat pentru depunerea precipitatului de hidroxid de magneziu. De aceea s-au făcut încercări de mărire a vitezei de decantare prin adăugarea de diferiți coagulanți. Coagulanții care au dat rezultate pozitive au fost coagulanții organici: poliacrilamida și alcoolul polivinilic.

În figura 4 se observă că 60 cm au fost parcurşi de particulele de hidroxid de magneziu în 90 min, în cazul în care s-a adăugat

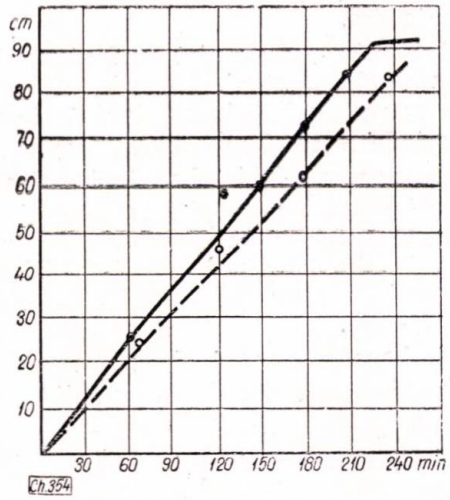


Fig. 3. Viteza de decantare a hidroxidului de magneziu.

alcool polivinilic, în 30 min, iar în cazul adăugării poliacrilamidei, în 20 min. Viteza de decantare s-a mărit de trei pînă la patru ori.

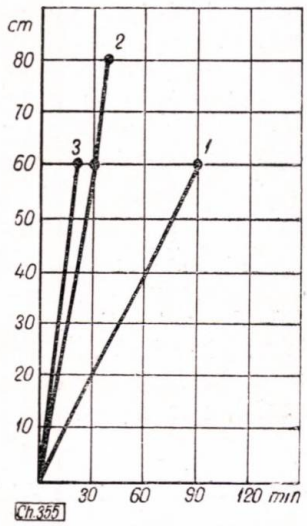


Fig. 4. Viteza de decantare a hidroxidului de magneziu cu adaos de coagulanţi :
1 – martor ; 2 – alcool polivinilic ; 3 – poliacrilamidă.

4. *Spălarea precipitatului de hidroxid de magneziu*

După decantarea precipitatului de hidroxid de magneziu soluţia limpede se pompează înapoi în mare iar precipitatul se spală cu apă de mare debicarbonatată. Spălarea se face pentru îndepărtarea clorurii de calciu formate la precipitare. Se fac două spălări ale precipitatului de hidroxid de magneziu. Şi la această fază viteza de decantare a precipitatului este mică. De aceea s-a urmărit influenţa coagulanţilor şi la spălare. Din încercările efectuate a rezultat că efectul coagulanţilor se păstrează şi la spălarea precipitatului în cazul adăugării lor la decantarea $Mg(OH)_2$.

Din figura 5 reiese că 20 cm au fost parcurşi de particulele de $Mg(OH)_2$ în 90 min, cînd s-a adăugat coagulant, în cazul alcoolului polivinilic în 30 min, iar în cazul poliacrilamidei în 15 min.

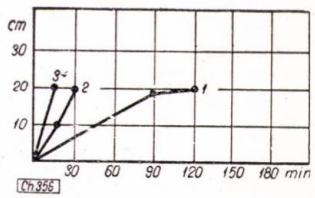


Fig. 5. Viteza de decantare a hidroxidului de magneziu la spălare.

După spălarea precipitatului de hidroxid de magneziu s-a filtrat pe un filtru-presă şi hidroxidul de magneziu obţinut s-a uscat. Se menţionează deci că faza de filtrare şi calcinare nu a fost studiată.

Calitatea produsului obţinut

Oxidul de magneziu obţinut are o compoziţie corespunzătoare cerinţelor industriei refractarelor. Analiza medie a oxidului de magneziu obţinut la staţia experimentală este :

$MgO = 90-94\%$; $CaO = 2{,}2-3\%$; $SiO_2 = 0{,}5-1{,}5\%$;
$Al_2O_3 = 0{,}4-0{,}9\%$; $Fe_2O_3 = 0{,}5-0{,}75\%$.

Concluzii

Procedeul de obţinere a oxidului de magneziu din apa Mării Negre poate fi aplicat în condiţiile ţării noastre, deoarece materiile prime existente necesare se dovedesc a fi adecvate.

Apa Mării Negre, deşi cu un conţinut mai redus decît al celorlalte ape de mări şi oceane din care se extrage magneziul, se pretează totuşi pentru obţinerea oxidului de magneziu. De asemenea, în ţara noastră sînt rezerve mari de dolomită de bună calitate.

Încercările efectuate pînă în prezent au arătat că se poate obţine prin acest procedeu un oxid de magneziu de calitate corespunzătoare cerinţelor industriei refractarelor, deoarece are un conţinut de cel puţin 90% MgO şi un conţinut de CaO de maximum 3% CaO.

BIBLIOGRAFIE

1. Akhoumov E. I., Jurn. prikl. himii., 1956, nr. 4, p. 569.
2. * * *, Chem. engin. 1958, nr. 24, p. 112.
3. Pilpin W. C., Refr. journ., 1958, nr. 11, p. 520 ; 1959, nr. 1, p. 4.

TEHNICA SINTERIZĂRII SUB PRESIUNE

Ing. I. Zultner

Istoricul procedeelor de sinterizare

Începuturile prăjirii minereurilor datează de multe secole ; procedeul prăjirii cu sinterizare reprezintă unul dintre puţinele procedee moderne ale metalurgiei.

Dezvoltarea procedeelor de sinterizare a început abia în urmă cu jumătate de secol, cînd Huntington şi Heberlin au folosit vase de sinterizare cu curent ascendent de aer. Astfel de vase au fost introduse apoi în majoritatea uzinelor de metalurgie a plumbului. În aceste vase se obţinea un aglomerat solid, care se putea topi mult mai bine în furnal decît produsele prăjite obţinute prin alte metode.

Avînd în vedere că acest procedeu a permis progrese remarcabile, a fost urmărită eliminarea inconvenientelor sale iniţiale. În special s-a urmărit eliminarea muncii manuale cauzate de discontinuitatea metodei de lucru şi de necesitatea sfărîmării manuale a aglomeratului.

S-a căutat deci să se elaboreze un procedeu cu funcţionare continuă, care să producă un bloc de aglomerat de nu prea mare grosime. După numeroase încercări, Dwight şi Lloyd au reuşit să înlocuiască grătarele fixe printr-o bandă continuă de tipul unui grătar rulant de focar cu cazan, îndeplinind prin aceasta cerinţele enunţate. Faţă de dificultăţile întîmpinate la aprindere şi faţă de faptul că nu se puteau evita perturbări ale stratului în urma neomogeneităţii amestecului, Dwight şi Lloyd au abandonat principiul curentului ascendent de aer. Ei au trecut la sistemul de sinterizare prin aspiraţie, conform căruia aerul necesar este aspirat de sus în jos, prin stratul de material de aglomerat. Schlippenbach a construit, în Germania, o instalaţie circulară de sinterizare cu funcţionare continuă, care funcţionează tot după principiul tirajului prin aspiraţie. Aceste maşini nu au servit la început decît pentru prepararea minereurilor de plumb, în vederea prelucrării lor în furnal, mai ales pentru arderea sulfului conţinut în minereu. O dată cu introducerea flotaţiei în circuitul procesului de preparare s-a ivit — alături de prăjirea propriu-zisă — şi problema aglomerării. Din acel moment se constată o dezvoltare rapidă a procedeelor de prăjire cu sinterizare şi a aparatelor şi utilajelor servind pentru aceasta. În prezent nu mai există nici o uzină de prelucrare a plumbului în care minereul să nu fie aglomerat ; pentru procedeele termice de producere a zincului, sinterizarea constituie în prezent o etapă de prelucrare, lucrîndu-se în una sau două trepte. În metalurgia cuprului, la metoda de prelucrare în furnal se utilizează instalaţia de prăjire cu sinterizare, atît pentru prelucrarea minereului, cît şi pentru produsele intermediare. În metalurgia fierului se folosesc, de asemenea, instalaţii de aglomerare, iar drept combustibil — cocs mărunt. Pentru sinterizarea minereurilor de fier se construiesc instalaţii mari, cu peste 200 m^2 suprafaţa grătarului, într-o singură unitate.

Realizări recente în domeniul prăjirii cu sinterizare

În domeniul prăjirii cu sinterizare, realizările din ultimii ani se caracterizează prin străduinţa de a obţine capacităţi mai mari de producţie şi randamente sporite de sulf ars. Pentru obţinerea primului rezultat s-a urmărit în primul rînd prepararea convenabilă a amestecului, utilizîndu-se, pe scară largă, instalaţii de granulare şi aglomerare.

În vederea sporirii economicităţii instalaţiilor de prăjire cu sinterizare şi pentru a evita vicierea atmosferei prin gazele de SO_2 se urmăreşte prelucrarea acestora în acid sulfuric. Pentru a exploata asemenea fabrici de acid sulfuric cu cheltuieli cît mai reduse este necesar ca la prăjirea cu sinterizare să se realizeze concentraţii cît mai mari de SO_2 şi să se sporească cît mai mult randamentul de sulf ars. Ambele cerinţe se realizează prin sisteme de recirculare a gazelor.

În cadrul acestor sisteme, gazele sărace din ultimele cutii de aer ale maşinii de aglomerare sînt readuse în primele cutii, unde servesc ca aer de prăjire. Prin recirculaţia simplă sau repetată a gazelor s-a ajuns la exploatarea instalaţiilor de prăjire cu sinterizare în aşa fel încît să se obţină gaze cu $\sim$ 6% SO_2, adecvate pentru fabricarea acidului sulfuric. La asemenea instalaţii, extragerea de sulf este de $\sim$ 95%. În prezent se utilizează de preferinţă instalaţii cu bandă continuă. Instalaţiile circulare de sinterizare nu se mai fabrică, deşi mai există în unele uzine.

Dezvoltarea procedeului de sinterizare sub presiune

În ultimul timp s-a constatat că, în cazul minereului de plumb, sinterizarea în curent ascendent de aer — aşa-numita sintetizare sub presiune — prezintă unele avantaje faţă de procedeul uzual de sinterizare sub aspira-

ţie, şi anume : productivitatea sporită a instalaţiei, conţinutul mai mare de SO_2 în gazele bogate şi cheltuieli mai mici de exploatare. De asemenea, în cazul aplicării procedeului de topire în furnal de tip I.S.P. a concentratelor Pb-Zn este nevoie să se obţină aglomerat cu rezistenţă mecanică la coloana de material, care se obţine tot prin aglomerare sub presiune. În cazul minereurilor de plumb, în cursul prăjirii cu sinterizare prin aspiraţie se produce plumb metalic, care se scurge în cea mai mare parte în sertare. În acelaşi timp, plumbul metalic rezultat în straturile superioare se solidifică atunci cînd ajunge în straturile inferioare, încă neprăjite, ale patului de material, astupînd porii acestuia ; astfel, trecerea gazelor de prăjire este împiedicată şi sinterizarea decurge foarte încet, ajungîndu-se chiar la oprirea ei. A fost deci necesară elaborarea unei metode prin care să se împiedice scurgerea plumbului metalic din materialul destinat aglomerării. Se ştie că nu este posibil să fie împiedicată producerea de plumb metalic în cursul sinterizărilor — lucru care de altfel nici nu este de dorit din punct de vedere metalurgic, avînd în vedere prelucrarea în continuare a materialului. Scurgerea plumbului metalic din turta de material aglomerat poate fi împiedicată numai dacă în straturile inferioare ale materialului temperaturile sînt mai scăzute decît temperatura de topire a plumbului. Aceasta se realizează numai dacă curentul de gaze nu trece de sus în jos — aşa cum se practică la sinterizarea prin aspiraţie — ci de jos în sus, prin patul de sinterizare. Procedeul a primit denumirea de sinterizare sub presiune ; această denumire ar putea produce impresia greşită că se lucrează cu presiuni mari ; de fapt, presiunile necesare sînt mai mici decît depresiunile respective la sinterizarea prin aspiraţie.

Procedeul se aplică în felul următor : pe grătar, respectiv pe stratul de bază de pe grătar, se aruncă mai întîi un strat subţire de amestec de sinterizat, aşa-numitul strat de aprindere. Acestui strat i se dă foc prin aspirarea de aer de sus în jos sub un cuptor de aprindere, exact în acelaşi mod ca şi în cazul sinterizării prin aspiraţie. Apoi se introduce cantitatea principală de amestec de sinterizare, ca aşa-zis strat superior de presiune. Totodată, sensul de trecere a curentului de gaze este inversat, fiind insuflat în materialul de sinterizat de jos în sus, prin grătar. Stratul de grosime se aprinde în contact cu stratul de aprindere incandescent, iar operaţia decurge în continuare în modul obişnuit, însă în sens contrar.

Pentru evacuarea gazelor degajate la suprafaţa stratului aglomerat este nevoie ca deasupra instalaţiei de sinterizare să se dispună o hotă de aspiraţie prin care un exhaustor aspiră gazele de evacuare. Prin recircularea gazelor se pot obţine cu uşurinţă gaze bogate în SO_2 ($\sim$ 6%), care se folosesc la fabricarea acidului sulfuric.

Avantajele recirculării gazelor se cunosc de la sinterizarea prin aspiraţie, în special a minereurilor de zinc.

În cazul funcţionării cu recircularea gazelor, prăjirea cu sinterizare în prima parte a instalaţiei de sinterizare nu se face cu aer, ci cu gaze fierbinţi conţinînd SO_2 de la ultimele cutii de aer ale agregatului de sinterizare. Capacitatea de producţie a instalaţiilor de prăjire cu sinterizare este determinată de cantitatea de oxigen care trece prin pat ; această cantitate depinde, pe de o parte, de permeabilitatea pentru aer a patului de sinterizare, iar pe de altă parte de temperatură — gazele fierbinţi cuprinzînd în unitatea de volum o cantitate mai mică de oxigen decît aerul rece. O altă reducere a conţinutului de oxigen rezultă din faptul că gazele fierbinţi cuprind şi SO_2. În cazul minereurilor de zinc, prin recirculaţia gazelor nu se produce o reducere a capacităţii de producţie ; acest fapt se explică prin creşterea vitezei de reacţie, ca urmare a creşterii temperaturii. În cazul concentratelor plumboase se observă însă o scădere a capacităţii de producţie, pe măsura creşterii temperaturii. Adaosul de SO_2 în aceste gaze determină o scădere şi mai mare — care este însă mică în comparaţie cu cea provocată de creşterea temperaturii. Explicaţia acestor fenomene — care vin în contradicţie cu cele constatate la sinterizarea minereurilor de zinc — constă în faptul că în cazul sinterizării minereurilor de plumb, viteza de reacţie nu creşte o dată cu creşterea temperaturii în patul de sinterizare, întrucît se produce un efect pronunţat de topire datorat structurii materialului sinterizat ; aceasta reduce suprafaţa de contact dintre gaze şi corpul solid. Reducerea capacităţii este cu atît mai mare cu cît conţinutul de oxigen din gaze este mai mic. Această reducere a capacităţii poate fi parţial compensată prin adaos de abur. Datorită căldurii sale specifice mari, aburul determină o răcire a patului de sinterizare, reducînd deci topirea plumbului metalic. Alte sporuri ale capacităţii pot fi realizate prin tratarea prealabilă a amestecului. Astfel, este avantajos ca amestecul de sinterizat să nu fie prelucrat imediat, ci să fie lăsat în depozit timp de aproximativ o oră, pentru ca apa adăugată amestecului să pătrundă pînă la miezul granulelor. Adaosul de abur nu poate fi utilizat liber în practică, deoarece prin aceasta se ridică considerabil punctul de rouă al gazelor de evacuare ; producîndu-se con-

densarea acestor gaze, conductele sînt expuse corodării.

Rezultă deci că în cazul cînd se aplică recircularea gazelor la sinterizarea sub presiune a minereurilor de plumb, capacitatea specifică de sinterizare va fi mai mică ; astfel, pentru o anumită capacitate totală prescrisă, instalaţia de sinterizare va trebui să fie mai mare. Capacitatea maximă de sinterizare se obţine la o presiune a aerului de 300—400 mm C.A., la o umiditate a şarjei de 4% şi la înălţimea şarjei pe bandă de 15 cm.

Procedeul de aglomerare sub presiune se aplică şi în cazul aglomerării concentratelor mixte de zinc şi plumb destinate prelucrării în furnal de tip I.S.P. Acest lucru a fost necesar pentru a se obţine aglomerat rezistent şi omogen. Procedeul de aglomerare cu aspiraţie nu a dat rezultate mulţumitoare, deoarece la aglomerarea concentratelor de Zn-Pb este nevoie de o temperatură mai ridicată decît în cazul concentratelor de plumb, ceea ce făcea ca grătarele să fie distruse rapid. La o uzină metalurgică au fost prelucrate după metoda sinterizării sub presiune materiale cu conţinut de Pb, Zn şi Cu menţionat în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Zinc, %	Plumb, %	Cupru, %
1	50	5	—
2	45	12	—
3	17	23	—
4	28	28	—
5	12	38	—
6	32	24	1,3
7	32	23	1,8

Cantitatea de sulfură introdusă în şarja de aglomerare a variat între 5 şi 6,5%. Rezultatele obţinute sînt foarte bune şi metoda este folosită în mod curent în Anglia, unde se obţine aglomerat „tare" pentru două furnale I.S.P.

Descrierea unei instalaţii de sinterizare sub presiune

Prepararea şarjelor de sinterizare se realizează în mod obişnuit cu ajutorul unor dozatoare, benzi transportoare şi schip ; se transportă componentele şarjei într-un amestecător de tip Errich ; după amestecare şi umezire automată, şarja cade în două silozuri de alimentare.

Maşina de aglomerare este de tip bandă, cu cărucioare de 1 m lungime, cu două rînduri de grătare drepte. În vederea autocurăţării grătarelor, acestea au un joc de cîţiva milimetri, atît vertical cît şi lateral. În scopul curăţării grătarelor se pune din cînd în cînd în funcţiune o maşină de curăţat grătare. Pereţii cărucioarelor de aglomerare au înălţimea de 20 mm şi o uşoară înclinaţie. Există două cărucioare cu aspiraţie şi 11 cărucioare cu presiune.

Porţiunea sub presiune a benzii de sinterizare este închisă etanş de o hotă de ~ 2 m înălţime. Nu se observă fenomene de coroziune sau de formare a ţunderului (coji de oxizi de fier). Viteza benzii de sinterizare se poate regla de la 0,5 la 3 m/min. Se şarjează în primul rînd patul de aglomerare şi stratul de aprindere ; apoi se face aprinderea, cu ajutorul unui cuptor de aprindere de ~ 1,5 m lăţime şi 1 m lungime. Gazele de ardere de la cuptorul de aprindere se aspiră cu un exhaustor şi sînt folosite apoi pentru recirculaţie. Se folosesc în total cinci ventilatoare — unul pentru aer proaspăt, unul pentru aspiraţie şi trei pentru recircularea gazelor. Debitul maxim al acestor ventilatcare este de 2 000 m^3/min. Gazele de recirculaţie se desprăfuiesc înainte de a intra din nou în ventilator.

La capătul benzii, aglomeratul cade într-un presfărîmător ; de aici este transportat la instalaţia de sitare şi sfărîmare. Agregatele de măcinare şi sitare sînt închise etanş ; un exhaustor cu capacitatea de 1 600 m^3/min aspiră aerul, care trece pentru desprăfuire la un filtru sac.

Instalaţia este complet automatizată. În tabela 2 sînt expuse rezultatele de exploatare obţinute în două instalaţii, dintre care una cu circularea gazelor.

Tabela 2

Caracteristica	Instalaţia 1	Instalaţia 2, cu recirculaţia gazelor
Suprafaţa de grătar supusă presiunii, m^2	92	28,5
Capacitatea de sinterizare, $t/m^2/24$ h	15,5	15,5
Sulf în amestecul de sinterizat, %	6,8	6,2
Sulf în aglomerat, %	1,8	1,5
Sulf în gazul bogat, %	6	5 – 6
Randamentul sulfului prăjit în gazul bogat %	75	100
Producţia specifică de sulf, $t/m^2/24$ h	1,3	1,3
Grosimea stratului sub presiune, mm	20	150
Durata sinterizării sub presiune, min	27	16
Viteza benzii, m/min	—	1,3
Cantitatea de praf formată, % din cantitatea de aglomerat	—	0,8
Praf în gaze, g/Nm^3	—	8—10

Nu se constată diferenţe mari în ceea ce priveşte capacitatea de producţie. La instalaţia *1*

se lucrează cu o grosime mult mai mare a stratului, însă şi durata de sinterizare este corespunzător mai lungă. De asemenea, se observă că la instalaţia *1* fără recirculareа gazelor nu se poate obţine un conţinut mare de SO_2 în gaze decît dacă se pierde cel puţin 25% din sulful ars. La instalaţia *2* cu recirculaţia gazelor, întreaga cantitate de sulf ars poate fi recuperată cu 5—6% SO_2. Consumurile specifice de utilităţi şi manoperă sînt indicate în tabela 3.

Tabela 3

Consumul spec fic	Instalaţia *1*	Instalaţia *2*
Curent electric, kWh/t	21,0	26,9
Păcură pentru cuptorul de aprindere, l/t aglomerat	2,99	5,9
Manoperă, h/t aglomerat	0,65	0,642

Sinterizarea sub presiune prezintă deci următoarele avantaje :

a) Evitarea lipirii materialului sinterizat de grătar şi eliminarea depunerii plumbului în sertare.

b) Obţinerea unor concentraţii mai mari de SO_2 în gaze.

c) Capacitate de producţie mai mare raportată la unitatea de suprafaţă de grătar.

d) Consum mai redus de energie electrică pentru antrenarea exhaustoarelor şi ventilatoarelor.

e) Uzură mai mică a instalaţiei, deoarece prin ventilatoarele principale circulă aer şi nu gaze care conţin praf şi SO_2 ; barele de grătare, cărucioarele şi calea de rulare se menţin reci şi sînt deci mai puţin solicitate.

Ca dezavantaje pot fi enumerate :

— Conducerea mai dificilă a exploatării, fiind de supravegheat trei locuri de încărcare şi aprinderea prezentînd riscul unor supraîncălziri locale.

— Reglarea ventilatoarelor trebuie efectuată cu mare grijă, pentru a evita producerea de suprapresiuni sub vatra instalaţiei de sinterizare — fapt care ar putea avea drept consecinţă scăpări de gaze conţinînd SO_2.

Prin utilizarea unei instalaţii adecvate, dotată cu aparate de măsură şi control, aceste dificultăţi pot fi înlăturate, agregatul fiind condus de către un singur operator calificat.

Domenii de aplicare

Procedeul poate fi aplicat în vederea obţinerii unui aglomerat plumbos care va fi prelucrat în furnal. În acest caz, fondanţii necesari se adaugă în şarjă încă de la aglomerare.

O altă variantă este sinterizarea concentratelor de minereu de plumb fără adaosuri în afara materialelor de recirculaţie. În acest caz nu se urmăreşte o prăjire completă, ci se lasă ~ 4—5% S în aglomerat, pentru ca în cursul topirii ulterioare într-un cuptor rotativ scurt să se poată produce reacţia de prăjire (procedeul de prăjire cu reacţie). În cazul aplicării procedeului de prăjire cu reacţie se economiseşte cocsul, care este destul de costisitor, se poate lucra aproape fără zgură, iar capacitatea zilnică de producţie este de 25—30 t.

În cazul minereurilor de zinc, sinterizarea prin aspiraţie prezintă anumite avantaje ; nu se recomandă introducerea sinterizării sub presiune. Astfel, prin sporirea depresiunii, capacitatea instalaţiei de sinterizare creşte. La sinterizarea sub presiune, suprapresiunea sub grătarul de sinterizare nu poate depăşi însă o anumită valoare limită, riscîndu-se astfel suflarea stratului de pe grătar. În cazul minereurilor de zinc care conţin şi plumb este indicat să se profite de avantajele sinterizării sub presiune, mai ales dacă se aplică metoda de producere a zincului în furnal de tip I.S.P.

În ţara noastră existînd concentrate cu un conţinut de ~ 31% Zn şi 23% Pb, care pot fi prelucrate cu succes la un furnal de tip I.S.P., în cazul adoptării acestui procedeu se va introduce desigur şi procedeul de sinterizare sub presiune. De asemenea, ar putea fi cercetată introducerea acestei metode în metalurgia plumbului din ţara noastră, deoarece în prezent, la faza de aglomerare, se obţin indici de utilizare destul de mici.

BIBLIOGRAFIE

1. Wendeborn H., Deezvoltări mai recente în domeniul prăjirii prin sinterizare şi importanţa acestora pentru metalurgia minereurilor de Pb. Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1954.
2. Schmidt R., Fischer R., Eberling G., Noua instalaţie de aglomerare sub presiune de la uzina de Pb din Binsfeldhanner a societăţii de zinc din Stolberg. Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, nr. 7, 1958.
3. Wasien W., Peuker M., Prăjirea cu sinterizare a minereurilor de plumb după procedeul de sinterizare sub presiune. Freiberger Forschungshefte, nr. 34, mai, 1951.
4. Pery B. G., Temple P. A., Obţinerea concomitentă a Pb şi Zn metalic. Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, nr. 10, 1959.

CONTRIBUȚII LA REDUCEREA NITROBENZENULUI LA *p*-AMINOFENOL

L. Floru, H. Sanielevici, C. Stoicescu și M. Comăneanu

p-aminofenolul se utilizează foarte mult în industria coloranților, atît ca atare, sub denumirea de URSOL — pentru vopsirea blănurilor — cît și la obținerea unor intermediari importanți pentru coloranții de sulf. Sînt de asemenea cunoscute utilizările lui ca revelator fotografic (Rodinal, Unal, Koledon etc.) și în industria farmaceutică.

Metode de obținere

p-aminofenolul se obține industrial pornind de la *p*-nitroclorbenzen, prin hidroliză cu hidroxid de sodiu la *p*-nitrofenol, urmată de reducerea Bechamps a acestuia [1]. El se mai obține din nitrofenol, prin reducere cu sulfuri alcaline [2], sau din *p*-clorfenol, prin amonoliză în prezența sărurilor de cupru [3]. Primele două metode se aplică și în țara noastră. Dezavantajul lor consta în faptul că materiile prime de bază — *p*-nitrobenzenul și, respectiv, nitrozofenolul — sînt produse deficitare. Sub acest aspect, mult mai economică apare obținerea *p*-aminofenolului direct din nitrobenzen, prin reducere la fenilhidroxilamină, urmată de transpoziția acesteia la *p*-aminofenol (prețul de cost al nitrobenzenului este de aproximativ trei ori mai scăzut decît al *p*-nitroclorbenzenului).

Obținerea *p*-aminofenolului din nitrobenzen, fără separarea intermediară a fenilhidroxilaminei, se poate realiza pe cale chimică sau electrochimică.

Procedeele electrochimice prezintă dezavantajul că dau randamente de curent destul de scăzute și formează produși secundari sulfonați ai *p*-aminofenolului [4, 5]. Întrucît în prezent industria de coloranți și de medicamente din țara noastră solicită *p*-aminofenol cît mai ieftin, a fost urmărită elaborarea unui proces tehnologic bazat pe procedeul de obținere pe cale chimică a *p*-aminofenolului direct din nitrobenzen.

Reacția de reducere a nitrobenzenului la fenilhidroxilamină și transpoziția acesteia la *p*-aminofenol sînt cunoscute de multă vreme [6, 7, 8]. Totuși, cu excepția a două patente [9, 10], nu s-au găsit în literatură alte date referitoare la posibilitatea aplicării pe scară industrială a acestei metode. În patentele citate se menționează că se poate obține *p*-aminofenol din nitrobenzen, prin reducere cu zinc, în mediu de acid sulfuric concentrat. Cel de-al doilea patent descrie foarte sumar obținerea *p*-aminofenolului din nitrobenzen, aluminiu și acid sulfuric diluat. Nu sînt date nici un fel de indicații asupra unor parametri de lucru și nici o metodă de separare a *p*-aminofenolului de celelalte produse secundare.

Metoda utilizată

Într-o primă etapă a lucrărilor a fost urmărită punerea la punct a fabricării *p*-aminofenolului din nitrobenzen, prin reducere cu aluminiu și acid sulfuric.

Reactivi și aparatură

S-a lucrat cu substanțe tehnice (cu excepția aluminiului), care au fost în mod special purificate :

nitrobenzen ;
acid sulfuric 96%, $d_4^{15} = 1{,}84$;
oxid de calciu ;
pirosulfit de sodiu ;
aluminiu „Riedel" — pulbere și tablă.

Reacția a fost efectuată într-un balon de 2 000 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu agitator-ancoră, cu 80 rot/min, refrigerent, ascendent și termometru.

Modul de lucru

Primele încercări au fost efectuate cu aluminiu pulbere. S-a constatat că în acest caz reacția decurge mai energic, durata procesului fiind mai redusă.

Apoi în scopul de a realiza condiții cît mai apropiate de cele industriale s-a lucrat cu șpan de aluminiu. În acest caz, timpul de reacție este de aproximativ trei ori mai îndelungat, dar randamentele obținute sînt cu 5—10% mai bune ; se formează mai puțină anilină decît în cazul utilizării pulberii de aluminiu.

S-au făcut încercări și cu șpan de duraluminiu. Rezultatele au fost însă nesatisfăcătoare; randamentul de *p*-aminofenol a scăzut la ~ 20% și s-a format în schimb multă anilină. Temperatura de lucru în cazul utilizării șpanului de aluminiu a fost între 90 și 93°C. S-a constatat că în limitele 80—93°C temperatura nu influențează vizibil randamentul. La temperaturi sub 70°C, randamentul scade brusc.

Pentru neutralizarea acidității mediului la sfîrșitul reducerii s-a utilizat inițial carbonat de sodiu. Se forma în acest caz o cantitate mare de sulfat de sodiu, care micșora solubilitatea *p*-aminofenolului ; *p*-aminofenolul

Tabela 1

REZULTATELE DIFERITELOR ÎNCERCĂRI EFECTUATE ÎN LABORATOR

Denumirea reactanților	Cantitatea, g	Substanța de neutralizare	Temperatura, °C	*p*H după neutralizare	Cantitatea de anilină antrenată, g	*p*-aminofenol obținut.		Observații
						g	%	
Apă	1500	Na_2CO_3	90	6,6	2,45	11,8	21,7	
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	23							
Apă	1500	Na_2CO_3	90	6,6—6,7	0,63	28,6	52,5	În șlam se reține mult *p*-aminofenol ; sînt necesare mai multe spălări
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	24							
Pirosulfit de sodiu	16							
Apă	1500	Na_2CO_3	100	6,8—7	2,03	26,35	48,5	La temperaturi mai ridicate, randamentul în *p*-aminofenol scade din cauza unor rezinificări
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	24							
Pirosulfit de sodiu	16							
Apă	1500	Na_2CO_3	90	6,8	1,86	22,04	40,5	Absența agentului antioxidant duce la o micșorare a randamentului
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	24							
Apă	1500	CaO tehnic	95	6,5—7,5	3,05	27,41	50,3	Neutralizarea cu var permite obținerea de *p*-aminofenol pur
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	24							
Pirosulfit de sodiu	16							
Apă	1500	CaO tehnic	90	6,8—7	2,84	42,41	77,5	Puritate înaltă ; randamentul depășește pe cel indicat în literatură
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al pulbere	24							
Pirosulfit de sodiu	16							
Apă	1500	CaO tehnic	93	6,8—7	1,58	41,72	76,5	Are șpan ; reacția durează ceva mai mult, dar randamentul este bun
H_2SO_4	50							
Nitrobenzen	61,5							
Al șpan (tablă)	24							
Pirosulfit de sodiu	16							
Apă	1500	CaO tehnic	95	6,8—7	24,6	—	—	Aliajul de aluminiu nu permite obținerea *p*-aminofenolului în condiții bune ; se obține multă anilină
H_2SO_4	150							
Nitrobenzen	61,5							
Al șpan (aliaj)	24							
Pirosulfit de sodiu	16							

precipitat avea un conținut ridicat de săruri minerale. Pentru a evita acest lucru s-a folosit ca agent de neutralizare oxidul de calciu, obținîndu-se *p*-aminofenol cristalizat, foarte pur. Ca produs secundar al reacției de reducere se formează anilina ; după neutralizare, aceasta se separă prin antrenare cu vapori de apă.

În continuare este expus modul de lucru în cazul utilizării șpanului de aluminiu ; ca agent de neutralizare a fost folosit oxidul de calciu.

Într-un balon de 2 000 ml, cu trei gîturi — prevăzut cu agitator K.P.G., refrigerent ascendent și termometru — se introduc 1 500 ml apă, peste care se adaugă, sub agitare, 150 g acid sulfuric 96% și 61,5 g (1/2 moli) nitrobenzen. Se agită aproximativ 15 min, pentru emulsionarea nitrobenzenului, încălzind în același timp pînă ce temperatura atinge 90°C. În acest moment se începe introducerea a 24 g aluminiu span. Aluminiul se introduce în așa fel încît, pe baza exotermicității reacției, temperatura să se mențină între 90 și 92°C. Durata adăugării spanului de aluminiu este de circa 2 ore. După adăugarea întregii cantități de span de aluminiu se mai încălzește, sub agitare, la 90—92°C, timp de încă 14 ore. Culoarea masei de reacție variază între maro deschis și cenușiu. Final, mirosul de nitrobenzen dispare complet.

Se trece apoi la neutralizare, adăugînd — la cald si sub agitare — 120—125 g oxid de calciu. Neutralizarea trebuie făcută cu deosebită atenție pînă la pH = 6,8—7.

Dacă neutralizarea se conduce pînă la pH < 6, o parte din anilină rămîne sub formă de sulfat și nu poate fi antrenată cu vapori de apă. La pH>7, randamentul în *p*-aminofenol scade, datorită oxidării foarte rapide a acestuia în soluție alcalină.

După ce masa redusă a fost neutralizată se adaugă 16 g pirosulfit de sodiu și se antrenează anilina din masa de reacție pînă ce proba cu hipoclorit de sodiu pe hîrtie de filtru este negativă. Volumul lichidului antrenat este de ~ 800 ml; el conține 2 g anilină, dozată prin diazotare.

În balonul de reacție se adaugă o cantitate de apă egală cu volumul lichidului antrenat și se filtrează la cald șlamul de sulfat de calciu si hidroxid de aluminiu.

Filtrarea decurge cu ușurință. Șlamul de pe filtru se spală în două portiuni, cu cîte 400 ml apă fierbinte (la 80—90°C). În filtratul inițial, de culoare roz, se precipită — prin răcire — *p*-aminofenolul, care are culoarea gri deschis. În apele de spălare si în filtrat se găsesc 12.59 g *p*-aminofenol. Precipitatul cîntărește 29.82 g si conține 99.2% *p*-aminofenol. Randamentul global este de 77,5%. Rezultatele diferitelor încercări sînt sintetizate în tabela 1.

p-aminofenolul a fost dozat prin diazotare; timpul de menținere a fost de 5 min [11]. *p*-aminofenolul uscat în vacuum, la 102°C, are punctul de topire la 184—185°C, ceea ce corespunde indicațiilor din literatura de specialitate [12].

Pentru caracterizarea substanței, *p*-aminofenolul a fost condensat cu 2,4-dinitroclorbenzen, în prezența carbonatului de calciu, la 100°C, timp de 4 ore. S-a obținut 2,4-dinitro-4-hidroxidifenilamină, cu punctul de topire la 193—195°C.

Concluzii

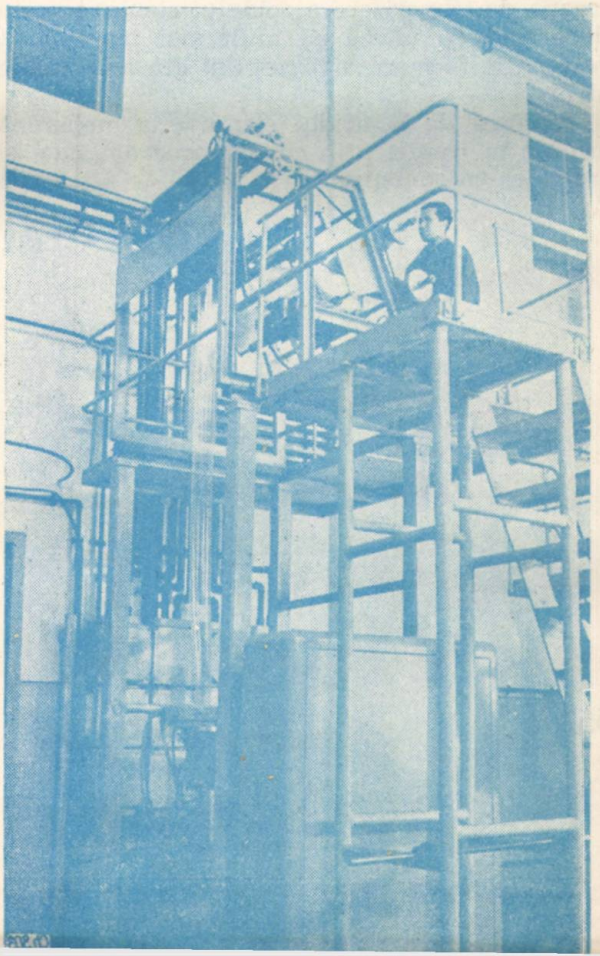
A fost elaborat un procedeu de obținere a *p*-aminofenolului din nitrobenzen, span de aluminiu și acid sulfuric diluat; randamentul este de 76—80%.

Au fost stabilite proporțiile de reactanți și parametrii de lucru pentru obținerea unui randament maxim de *p*-aminofenol și a unei cantități minime de anilină. A fost de asemenea elaborată metoda de separare a *p*-aminofenolului de anilină și de nitrobenzenul nereacționat.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1959, nr. 8, p. 348.
2. Porai-Koșit N., Izbranîe Trudî Akad. Nauk SSSR., 1949.
3. D.R.P. 205 415, Frdl. IX, p. 111.
4. D.R.P. 192 519, Frdl. IX, p. 113.
5. D.R.P. 295 841, Frdl. XIII, p. 255; bv. brit. 254 204, bv. fr. 609 631; C. 1 937, I, p. 85; Brigham F. M., Luckens H. S., C. 1932, I, p. 1 364.
6. D.R.P. 84 138, 84 891, 89 978, Frdl. IV, p. 44—47; Bamberger E., Ber. 1 894, v. 27, p. 1 347—1 549; Wohl A., Ber. 1 894, v. 27, p. 1 432.
7. D.R.P. 488 947, Frdl. XVI, p 406.
8. Ray A., Ch., Dutt S., C. 1 928, I. p. 2 370.
9. D.R.P. 96 853, Frdl. XV, p. 58.
10. Brevet S.U.A. 2 446 519.
11. Lastovski R. P., Analiza tehnică în industria produselor intermediare și a coloranților, Moscova, 1958.
12. * * *, Manualul inginerului chimist, 1951, v. 1, p. 373.

Un aspect de la fabrica de mase plastice „București".



CONTRIBUȚII LA SINTEZA MELAMINEI DIN UREE

Ing. A. Brenman și ing. Maria Weinberg

Melamina se prepară industrial din diciandiamină [1,2,3]. În ultimii 20 de ani, numeroase brevete recomandă fabricarea ei din uree; această metodă este mai economică, impunîndu-se astfel atenției generale a cercetătorilor.

Transformarea ureei în melamină comportă presiuni și temperaturi ridicate, reacția de transformare fiind:

$$6\,(NH_2)_2CO \longrightarrow C_3N_6H_6 + 3\,CO_2 + 6NH_3 \quad (1)$$

După Werner [4], ureea începe să se descompună peste punctul ei de topire, + 132°C, formînd acid cianic și amoniac:

$$(NH_2)_2CO \rightleftharpoons NH_4CNO \rightleftharpoons HNCO + NH_3. \quad (2)$$

Pînă la temperatura de ~170°C, acidul cianic format reacționează cu ureea, dînd biuretul:

$$HNCO + (NH_2)_2CO \rightleftharpoons NH_2CONHCONH_2.$$

La temperaturi peste 180°C, biuretul începe să se disocieze, formînd acid cianic și amoniac. Acidul cianic polimerizează la temperaturi joase, trecînd în ciamelidă $(CONH)_n$; la temperaturi ridicate se formează acidul cianuric, $n = 3$ [5]. Procesul de formare a acidului cianuric din uree este:

$$NH_2-CO-NH_2 \longrightarrow NH_4CNO \xrightarrow{-NH_3} HNCO \longrightarrow (HNCO)_3$$

$$+$$

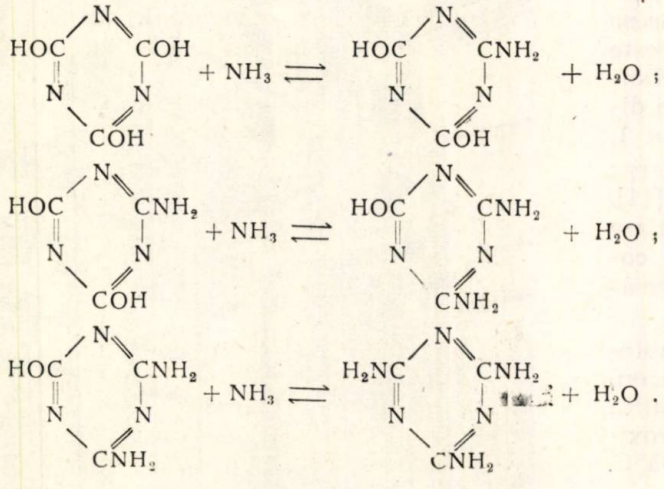
$$NH_2CONH_2$$

$$\Updownarrow$$

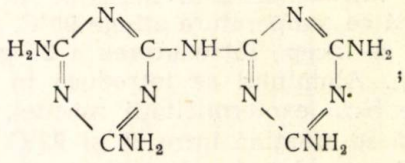
$$NH_2CONHCONH_2$$

După cum au dovedit cercetările lui Hideo Kinoshita [6] — ale căror rezultate au fost, de altfel, verificate de experiențele autorilor — presiunea amoniacului favorizează reacția de trimerizare a acidului cianic, aceasta decurgînd cu viteză cu mult mai mare decît reacția de formare a biuretului din acid cianic și uree.

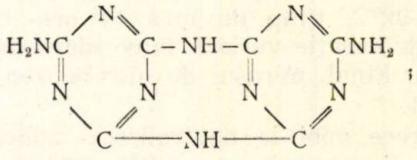
Trecerea de la acidul cianuric la melamină are loc în trepte, prin condensarea amelidei și amelinei cu amoniac:



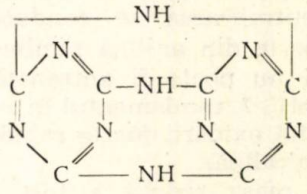
Lipsa unui exces de amoniac favorizează formarea unor produși de condensare a melaminei, de tipul următor:



Melem



Melam



Melon

Formarea melaminei din uree comportă deci următoarele faze principale:

a) formarea acidului cianic din uree;
b) formarea acidului cianuric din acid cianic;
c) formarea melaminei din acid cianuric.

Prezența amoniacului în mediul de reacție exercită asupra acestor faze influențe contrare și anume: o influență pozitivă asupra fazelor *b* și *c* și una negativă asupra fazei *a*. Din faptul că presiunea amoniacului inhibă reacția de formare a produșilor de condensare — melemul, melamul și melonul — reiese importanța majoră a alegerii unui exces optim de amoniac pentru realizarea acestei sinteze. Pe lîngă stabilirea cantității optime de amoniac, prezenta lucrare a avut drept scop elucidarea mecanismului de formare a melaminei din uree în faza cea mai puțin studiată pînă acum — faza formării acestei substanțe din acidul cianuric și amoniac.

Partea experimentală

Experiențele au fost efectuate într-o autoclavă de 500 cm³ din V2A, prevăzută cu manometru și teacă pentru termocuplu; se introduc ureea — în prealabil uscată — și

amoniacul — condensat și măsurat într-o fiolă gradată. Autoclava a fost încălzită prin introducerea într-o baie termostatată de săruri topite. Temperatura de reacție este atinsă după 8—10 min. Răcirea bruscă a autoclavei pînă la temperatura la care reacțiile în mediul respectiv sînt practic înghețate este realizată prin introducerea ei într-o baie cu apă rece.

Metode de analiză

Ureea a fost dozată prin metoda cu ureează—hidroliza biochimică și determinarea cantitativă a amoniacului din carbonatul de amoniu format [7]. Melamina a fost determinată gravimetric prin precipitarea ei din soluție apoasă, sub formă de cianurat de melamină cu acid cianuric ($C_3H_6N_6.C_3H_3N_3O_3$) [8].

Conținutul în amelină și amelidă a fost stabilit pe cale gravimetrică, prin precipitare — prima în mediu acid, iar cea de-a doua în mediu neutru [7] — sub forma picraților respectivi.

Desfășurarea reacției

Majoritatea experiențelor au fost efectuate cu 30 g (0,5 moli) uree, cantitatea de amoniac introdusă în autoclavă variind între 0,25—1,6 moli față de 1 mol uree. Temperatura în mediul de reacție a fost menținută la 400°C, cu o precizie de $\pm$ 1°C.

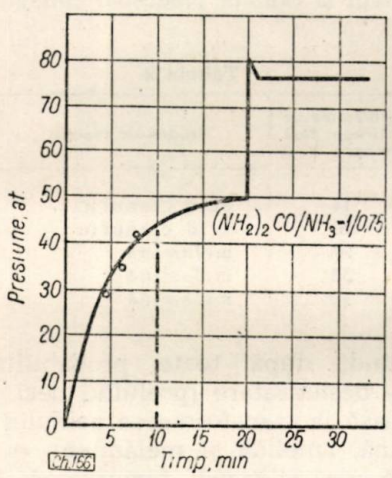


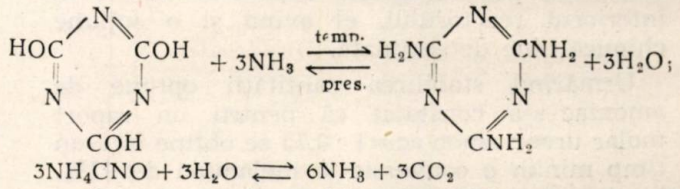
Fig. 1. Variația presiunii în timp.

În figura 1 este redată variația presiunii în timp, în mediul de reacție, pentru una din experiențele tipice. Se constată că presiunea crește treptat pînă la un anumit moment (20 min după începerea încălzirii), cînd se înregistrează un salt brusc (~ 30 at); urmează o scădere rapidă de ~5 at. După acest interval presiunea rămîne constantă.

Această variație a presiunii, aparent inexplicabilă, a determinat întreruperea reacției în diversele etape ale procesului și analizarea produsului obținut. Întrerupînd reacția imediat după saltul de presiune, conversia la melamină este de ~ 90%. Analizînd produsul de reacție înaintea acestui salt nu au fost identificate în mediul de reacție decît urme de melamină; în schimb au fost găsiți produși insolubili în apă (~ 50% amelină și ~ 40% amelidă), cantitatea lor totală corespunzînd la ~ 1/3 din cantitatea de uree introdusă inițial în autoclavă. În aceste condiții nu a fost identificat acid cianuric, deoarece la temperatura de peste 300°C, acesta se aminează, pe măsura formării. Alura curbei care redă variația presiunii în timp poate fi explicată prin următoarele procese care au loc în acest interval; în primele 3—4 min presiunea crește, datorită încălzirii amoniacului. Ulterior, odată cu creșterea temperaturii, încep reacțiile de transformare a ureei în acid cianuric și produșii parțiali de aminare ai acestuia. Apa rezultată din această ultimă fază reacționează cu ureea, sau, mai degrabă, cu produsul ei de izomerizare (cianatul de amoniu), punînd în libertate CO_2 și NH_3. Reacția dintre cianatul de amoniu și apă fiind o reacție de echilibru, pentru deplasarea echilibrului reacției spre dreapta este necesară formarea unei anumite cantități de apă (cantitatea de cianat rămînînd constantă); acest moment corespunde saltului de presiune înregistrat. Apa o dată scoasă din mediul de reacție, echilibrul reacției de aminare a acidului cianuric este la rîndul său brusc deplasat spre dreapta, astfel încît are loc aminarea totală pînă la melamină a produșilor insolubili (amelina și amelida); viteza reacției este foarte mare, cu atît mai mult cu cît mediul de reacție a fost îmbogățit brusc și cu o cantitate apreciabilă de amoniac rezultat din descompunerea cianatului de amoniu.

Natura saltului a fost confirmată printr-o experiență în care au fost introduse în autoclavă numai uree (15 g) și apă (45 g — cantitate echivalentă celei degajate din reacția menționată). După un anumit interval de timp, diferit de cel din reacție, se înregistrează un salt de presiune de 26 at.

Fazele reacției de transformare a ureei în melamină pot fi deci reprezentate în modul următor:



$3NH_4CNO + 3H_2O \rightleftarrows 6NH_3 + 3CO_2$

Dintre acestea, ultima este faza cea mai endotermă (+ 87,6 kcal/mol), reprezentînd ~90% din endotermicitatea întregului proces. Prima fază (cea de formare a acidului cianuric)

este tot endotermă (+ 34,6 kcal/mol), iar cea de amonizare a acidului cianuric este exotermă (—25 kcal/mol).

Reacţia dintre acidul cianuric şi amoniac

Rezultatele obţinute la sinteza melaminei pornind de la acid cianuric — produsul intermediar al reacţiei — şi cantităţi diferite de amoniac, în condiţii identice cu cele stabilite pentru reacţia de transformare a ureei în melamină, confirmă cele constatate la reacţia dintre uree şi amoniac.

Tabela 1

Nr. exp.	Acid cianuric introdus, g	Uree introdusă, g	NH_3 introdus, cm^3	Raport molar acid cianuric: amoniac	Produs total obţinut, g	Insolubile* %, g	Melamină %, g
50	10	—	—	1/0	9,4	10,4	—
51	10	—	12	1 6	5,6	19,5	72
52	10	—	15	1 7,5	5,2	3,8	88
53	10	—	21	1/10,6	5,8	2	90
54	10	15	12	1/6	11,1	5,2	84,5
55	10	7,5	12	1,6	7,7	8	86

* Insolubile pot fi considerate amelina şi amelida.

După cum reiese din tabela 1, numai jumătate din cantitatea de acid cianuric introdus este transformată în melamină ; cealaltă jumătate a fost descompusă de apa rezultată din reacţia de aminare.

Dacă în mediul de reacţie, pe lîngă acid cianuric este introdusă şi uree (exp. 54 şi 55), cantitatea de melamină rezultată creşte în mod corespunzător. În ceea ce priveşte influenţa amoniacului, creşterea cantităţii acestuia în mediul de reacţie are drept urmare descreşterea cantităţii de insolubile în favoarea melaminei, a cărei conversie creşte în mod corespunzător.

Influenţa amoniacului asupra reacţiei de formare a melaminei din uree

Rolul amoniacului în procesul de transformare a ureei în melamină nu se limitează la cel de agent de vaporizare şi de transportor al materiei prime şi al produşilor de reacţie, înlesnind, printre altele, transferul caloric în interiorul reactorului, el avînd şi o acţiune chimică bine determinată.

Urmărind stabilirea cantităţii optime de amoniac s-a constatat că pentru un raport molar uree : amon.ac=1 : 0,75 se obţine într-un timp minim o conversie la melamină de 97%, în timp ce pentru un raport de 1 : 1,5 timpul de reacţie este dublu, iar conversia la melamină descreşte la 90%. Rolul amoniacului în diferitele etape ale acestei sinteze fiind elucidat, este de menţionat că un exces de amoniac împiedică descompunerea melaminei la temperatură ridicată.

Obţinerea melaminei din uree la presiunea atmosferică

Ureea se transformă în melamină şi la presiunea atmosferică, în prezenţă de silicagel. Studiind influenţa cantităţii de silicagel asupra cantităţii şi calităţii produşilor formaţi, au fost obţinute rezultatele redate în tabela 2 şi figura 2.

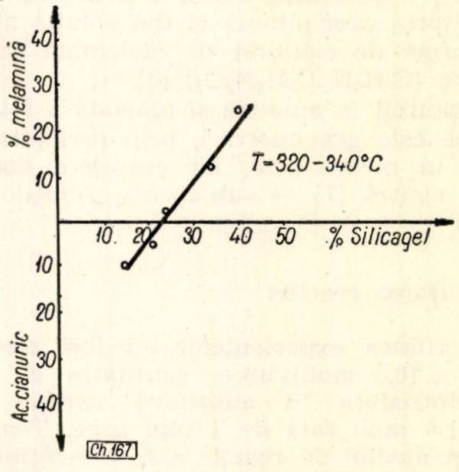


Fig. 2. Influenţa cantităţii de silicagel asupra cantităţii şi calităţii produşilor formaţi.

Tabela 2

Nr. exp.	Cantitatea de silicagel faţă de uree %, g	Produs de reacţie	Conversie, %
11	14	acid cianuric	10
12	20	acid cianuric	5
13	23	melamină	2,2
14	33	melamină	12,5
15	40	melamină	25

Acţionînd, după toate probabilităţile, ca agent de deshidratare (preluînd deci apa care se formează la transformarea acidului cianuric în amelină, amelidă şi melamină), o cantitate crescîndă de silicagel favorizează formarea melaminei. Astfel, pentru o cantitate de silicagel care corespunde cu 40% greutate din ureea introdusă, a fost obţinută o conversie de 25% în melamină. Adăugînd cantităţi de silicagel sub 23% faţă de uree se formează acid cianuric, amelină şi amelidă ; punctul de întretăiere a dreptei care redă cantitatea şi calitatea produsului format cu axa absciselor corespunde aproape exclusiv formării produşilor parţiali de aminare (amelină şi amelidă).

După calitatea silicagelului folosit, această dreaptă este mai mult sau mai puţin înclinată.

Concluzii

1. În timpul procesului de transformare a ureei în melamină are loc o creştere (bruscă) a presiunii din mediul de reacţie ; acest fenomen corespunde fazei de descompunere a ureei sau a unui produs de izomerizare (cianatul de amoniu), sau fazei de transformare (acidul cianuric) a acesteia cu apa rezultată de la aminarea acidului cianuric.

2. Amoniacul în exces măreşte viteza de aminare a acidului cianuric, amelidei şi amelinei ; raportul molar uree : amoniac=1 : 0,75 este optim pentru obţinerea unor conversii maxime în melamină pentru un timp de reacţie minim.

3. La transformarea ureei în melamină la presiunea atmosferică, în prezenţă de silicagel, care preia apa rezultată la aminarea acidului cianuric, cantitatea de catalizator influenţează calitatea şi cantitatea produşilor de reacţie.

BIBLIOGRAFIE

1. Goldberg N. A., Zagranicinîi V. I., Himiceskaia Promîşlennosti, 1960, nr. 8, p. 624—626.
2. Goldberg N. A., Zagranicinîi V. I., DAN, 1959, *124*, nr. 3, p. 635.
3. Piek A., Domanusova S., Przemisl chemiczny, 1952, nr. 5 p.
4. Werner E. A, J. Am. Chem. Soc. 1913, nr. 103, p. 1010—2275.
5. Fréjaques M., Chimie et industrie, 1948, nr. 5, p. 59.
6. Hideo Kinoshita, Rev. Phys. Chem. Japon, 1955, *25*, p. 34—37.
7. Kazanski S. N. şi Malkina N. I., J. prikl. him. 1957, nr. 3, p. 30.
8. Nebbia L., Guerrieri F. şi Pagani B., La chimica e l'industria, 1957, nr. 1, p. 81—83.

Lucrarea a fost primită în redacţie la 15.03.1961.

CROMATOGRAFIA EXPERIMENTALĂ DE GAZE

D. Săndulescu

VIII. Asamblarea instalaţiei de c.g. Caracteristici tehnice

În articolele anterioare au fost descrise părţile componente ale unei instalaţii de c.g. Această instalaţie poate fi construită în orice laborator de cercetare şi de analiză chimică. Rezultatele obţinute vor justifica eforturile chimistului pentru montarea unei asemenea instalaţii.

Asamblarea pieselor componente trebuie făcută în scopul unei manipulări simple, al unui control uşor şi al asigurării protecţiei circuitelor electrice sau a altor părţi componente fragile. Instalaţia poate fi montată într-un cadru metalic, pe masa de lucru sau pe roate, ceea ce permite deplasarea.

Aparatele de măsură electrice, de presiune, temperatură, debit, aparatele de înregistrare sau eventual de integrare — potenţiometre de echilibrare şi de sensibilitate — vor fi montate pe un panou frontal, astfel încît să permită citirea imediată. Figura 1 reprezintă panoul frontal al unui cromatograf de gaze construit la Icechim (Md. 2) ; se observă că panoul este împărţit în diferite secţiuni, care pot fi parţial demontate, în vederea verificării şi reparării. Panoul se compune din :

1) *Înregistratorul.*

2) *Panoul cu întrerupătorul general,* încălzire termostat şi preîncălzire, cu voltmetru şi ampermetru pentru curentul de încălzire.

Se recomandă, în limita posibilităţilor, ca pe acest panou să se monteze şi un milivoltmetru pentru măsurarea temperaturii în termostat, la preîncălzire sau la detectori.

3. *Panoul cu alimentarea electrică a detectorului,* cu comutator de tensiune (2, 4, 6 V), voltmetru, miliampermetru pentru curentul de alimentare, microampermetru pentru preechilibrare, potenţiometre pentru echilibrare grosolană şi fină, comutatorul de sensibilitate.

Se recomandă utilizarea unor becuri de control colorate, care permit o observaţie optică comodă a funcţionării electrice a instalaţiei.

4. *Panoul cu manometre* (de intrare şi ieşire), debitmetru cu săpun. În partea laterală, cadrul are uşi

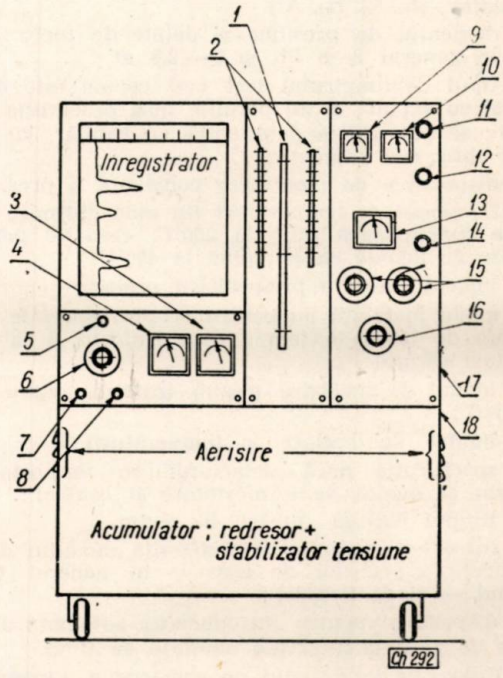


Fig. 1. Cromatograf de gaze (fractometru) ICECHIM Md. 2. Schema panoului de comandă : *1* — debitmetru ; *2* — manometru cu mercur ; *3* — ampermetru încălzire ; *4* — voltmetru alimentare 0—220 V ; *5* — întrerupător general ; *6* — reglare autotransformator încălzire ; *7* — întrerupător preîncălzire ; *8* — întrerupător termostat ; *9* — voltmetru pentru 0—25 V ; *10* — miliampermetru pentru 0—500 mA ; *11* — întrerupător punte ; *12* — comutator alimentare punte ; *13* — microampermetru de echilibrare —50 — +50 μA ; *14* — comutator semnal punte ; *15* — potenţiometru echilibrare ; *16* — comutator sensibilitate ; *17* — termostat ; *18* — masă de lucru.

care permit accesul la termostat, la capul de introducere a probei, regulator de debit etc. În partea de jos se găsesc acumulatoare şi redresorul pentru alimentarea punţii.

Aparatul are o masă de lucru demontabilă.

Fotografia din figura 2 reprezintă o asemenea instalaţie.

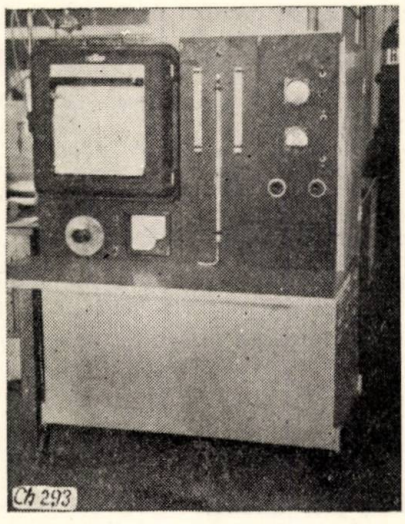


Fig. 2. Cromatograf de gaze ICECHIM.

La aprecierea unei instalaţii de c.g. este necesară cunoaşterea următoarelor caracteristici tehnice :

1. *Gazul purtător* (gazele cu care poate funcţiona instalaţia : He, N_2, H_2, Ar).

— domeniul de presiune şi debite de lucru : în general 2—6 l/h şi 0 — 2,5 at ;

— tipul debitmetrului (cel mai comod este debitmetrul cu săpun ; el nu permite însă observaţia continuă ; se pot utiliza debitmetre cu capilar, cu indicator optic, sau rotametre) ;

— dispozitive de menţinere constantă a presiunii ;

2. *Domeniul de temperaturi* (în mod obişnuit, aparatele funcţionează pînă la 250°C, ceea ce permite analize cu lichide cu p.f. pînă la 450°C) :

— indicaţii asupra preîncălzirii probei ;

— unele instalaţii au pentru scopuri speciale posibilitate de lucru la temperaturi ridicate şi la temperaturi scăzute ;

— modul de încălzire (regim izoterm, regim programat) ;

— modul de reglare a temperaturii ;

— specificaţia dacă detectorul se termostatează separat şi modul de termostatare şi control ;

— timpul necesar intrării în regim.

3. *Introducerea probei* (specificaţia modului de introducere a probelor de gaze — în general 0,25—100 ml — şi de lichide) ;

— dispozitive pentru introducerea automată a probelor de gaze la intervale anumite de timp.

4. *Coloanele* (materialul de construcţie, dimensiuni, posibilitate de lucru cu coloane capilare) :

— materiale de umplutură, coloane tip ;

— posibilităţi de schimb al coloanelor în timpul funcţionării (fără întrerupere).

5. *Posibilităţi de utilizare succesivă a două sau trei coloane,* pentru probe cu componente într-un interval larg de temperaturi de fierbere.

6. *Posibilitate de cromatografie preparativă şi de prindere* a fracţiunilor eluate.

7. *Detectoare* — tipuri de detectoare (cu celule de conductibilitate termică, cu filament sau termistor, cu ionizare, flacără etc.) ;

— timp de răspuns ;

— modul de legare în curentul de gaz purtător ;

— posibilitatea de ardere a componentelor pentru detectarea CO_2 la temperatura camerei (cu termistori) ;

— alimentarea electrică a detectoarelor şi stabilizarea curentului de alimentare ;

— posibilitatea de comutare a detectoarelor în timpul funcţionării.

8. *Înregistrator* — potenţiometru electronic (compensograf) cu scara 0—2 mV, 0—5 mV :

— scara de reducere a sensibilităţii ;

— dimensiunea hîrtiei de înregistrare ;

— viteza de derulare a hîrtiei ;

— timp de parcurgere a scalei ;

— posibilităţi de comutare automată a sensibilităţii, dacă dezechilibrarea atinge valori ridicate (90% din scală), sau prea mici (sub 40%) ;

— liniaritatea şi neliniaritatea (dacă se lucrează în domenii de concentraţii mari, fără reglare suplimentară).

9. *Integrator* (tipul mecanic, electromecanic, electronic) ;

— înregistrare sau citire.

10. *Sensibilitate* (de obicei pentru catarometre 0,001%, iar pentru detectoare cu ionizare 0,0001%).

11. *Reproductibilitate* (în domeniul admisibil de ± 0,5% pentru gaze şi lichide).

12. *Alimentarea*

— tensiunea ~ 220 V ;

— puterea de vîrf şi de regim.

13. *Dimensiuni, greutate.*

IX. Identificarea şi determinarea cantitativă

Metoda c.g. rezolvă ambele probleme ale analizei chimice : identificarea componentelor şi determinarea cantitativă. S-a arătat anterior (v. I) că metoda c.g. este o metodă analitică de separare ; astfel, determinarea cantitativă a unei componente este posibilă chiar şi în cazul cînd nu se cunoaşte natura ei chimică. Metoda c.g. prin prinderea fracţiunilor de componente pure separate şi prin utilizarea unor metode fine de analiză — ca spectrometrul de masă sau spectrometrul U.R. — lărgeşte într-o măsură foarte mare posibilităţile analizei calitative.

Identificarea componentelor

1. Identificarea componentelor se realizează prin măsurători de volum de reţinere, respectiv de timp de reţinere, în anumite condiţii de lucru bine determinate. Astfel, se pot alcătui tabele cu volume de reţinere caracteristice fiecărei substanţe, corespunzătoare condiţiilor de lucru : temperatura, coloana, umplutura etc.

Deoarece condiţiile de lucru nu sînt perfect reproductibile, metoda cu tabele nu este în general folositoare ; este potrivit să reamintim că o variaţie de 1% în temperatura coloanei modifică cu 4—10% volumul de reţinere în intervalul 50—150°C.

2. Se preferă introducerea pentru comparaţie a componentei căutate, separat sau odată cu proba.

3. O metodă de identificare cu bune rezultate constă în utilizarea unui etalon intern, introdus odată cu proba, dar care se separă complet de toate componentele probei. În acest caz, se foloseşte pentru identificarea componentelor volumul de reţinere relativ faţă de etalonul intern (v. II) ; practic, acest raport este calculat prin măsurători directe ale distanţei între vîrful gazului inert şi vîrful componentei. Se elimină astfel efectul presiunii, al cantităţii de fază staţionară şi al condiţiilor de umplere. Ca etalon se pot folosi *n*-pentanul sau *n*-nonanul.

4. Deoarece este greu să se lucreze exact la aceeaşi

temperatură, se poate utiliza diagrama log $V_{relativ}$ — $-\frac{1}{T}$ (fig. 3). Datele obținute cu componenta X trebuie să se găsească pe dreapta de etalonare d_1. Se observă că datele experimentale arată că Y nu corespunde cu X. Bineînțeles că nu se poate utiliza o rețea cu prea multe drepte de etalonare, din cauza posibilităților de suprapunere. Astfel, Z se poate găsi pe una dintre dreptele de etalonare d_2 sau d_3 și analiza bazată numai pe diagrama log $V_{relativ}$ $-\frac{1}{T}$ nu permite stabilirea exactă a naturii acestei componente; trebuie să se utilizeze o altă fază staționară, care permite o separare a dreptelor de etalonare, împiedicînd astfel suprapunerea.

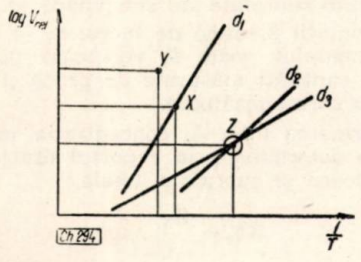


Fig. 3. Identificarea unui component din variația volumului de reținere cu temperatura.

5. O altă metodă de identificare se bazează pe folosirea a două faze staționare: instalația de c.g. are un termostat comun pentru ambele coloane. În diagrama log $V'_{relativ}$ — log $V''_{relativ}$ (volumele relative pentru cele două faze staționare) (fig. 4), dreptele d_1, d_2, d_3 corespund unor serii omologe; în general, dreptele sînt înclinate la 45°, dar diferă prin ordonate la origine.

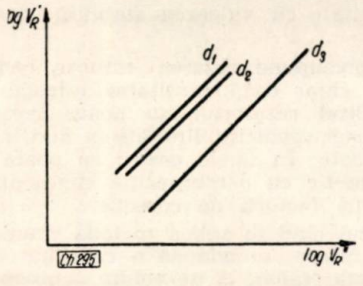


Fig. 4. Identificarea unui component cu ajutorul a două faze staționare.

Se observă că utilizarea celor două date de volum de reținere relativ la o temperatură identică, pentru două faze staționare, permite o identificare sigură a componentelor probei, în cazul unei alegeri potrivite a fazelor staționare.

6. O altă metodă de identificare se bazează pe stabilirea indicelui de reținere, definit prin relația:

$$I = 200\,\frac{\log V^{\bullet}_{R(subst.)} - \log V^{\bullet}_{R(n-A_z)}}{\log V^{\bullet}_{R(n-A_{z+2})} - \log V^{\bullet}_{R(n-A_z)}} + 100\,z,$$

în care:

z reprezintă numărul de atomi de carbon ai n-alcanilor de referință $n - A_z$, respectiv $n - A_{z+2}$ aleși în așa fel încît:

$$V^{\bullet}_R(n-A_z) \leqslant V^{\bullet}_R(subst.) \leqslant V^{\bullet}_R(n-A_{z+2})$$

Determinările au fost făcute cu apiezon pe celit (40 : 60) M și cu emulfor (polietilenglicol eterificat cu alcool octadecilic) pe celit (40 : 60) E, în coloane de 220 cm și la 130°C; diferența între comportarea celor două faze — nepolară M și polară E — este reprezentată prin

$$\Delta I_{130} = I^{E}_{130} - I^{M}_{130}.$$

Variația cu temperatura a indicelui I este relativ mică și liniară: indicele este independent de aparat și de modul de umplere a coloanei; pentru o bună separare este necesară o diferență minimă între indicii de reținere.

Indicii de reținere pentru faze nepolare M se pot calcula cu date simple ale componentelor, ceea ce permite stabilirea naturii componentelor. Astfel, pentru hidrocarburi saturate și derivați halogenați:

$$I^{M}_{130} = 4{,}37\,(t_f + 70);$$

pentru aldehide:

$$I^{M}_{130} = 4{,}82\,(t_f + 32);$$

pentru hidrocarburi aromatice și alcoolii alcanilor:

$$I^{M}_{130} = 5{,}30\,t_f.$$

Determinări cantitative

După cum s-a arătat (v. I, VII), cele două categorii de detectoare, integrale și diferențiale, dau semnale diferite, proporționale cu cantitatea, respectiv cu concentrația. De la curbele obținute cu detectorul integral se pot obține curbele detectoarelor diferențiale, prin derivare, și invers, prin integrare (fig. 5).

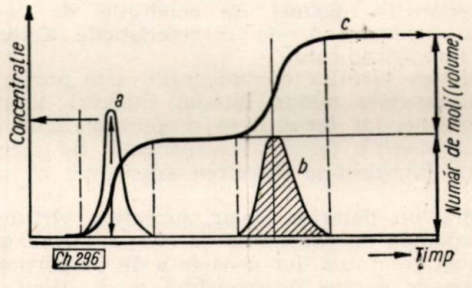


Fig. 5. Cromatogramele obținute cu detector diferențial și integral și metodele de determinare cantitativă:
a — înălțimea vîrfului; *b* — suprafața vîrfului; *c* — treptele de desorbție.

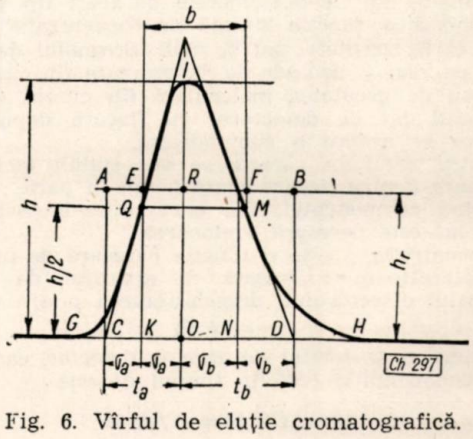


Fig. 6. Vîrful de eluție cromatografică.

1. Curbele detectoarelor integrale permit determinarea imediată a cantităților, deoarece înălțimea treptelor de eluție este proporțională cu volumul sau numărul de moli ai componentei respective eluate.

2. Pentru determinarea concentrației componentelor din vîrfurile de eluție, se pot utiliza următoarele date: înălțimea vîrfului și suprafața de sub vîrf (pînă la linia de bază).

Înălțimea vîrfului este sensibilă la variațiile de temperatură, iar suprafața este sensibilă la variații de debit.

Figura 6 reprezintă o curbă de eluție; în primă aproximație se poate considera ca o curbă Gauss:

$$h = h_{max} \cdot e^{-t^2/2\sigma^2},$$

în care σ este abaterea standard.

De fapt, se observă că vîrful este format din două jumătăți de curbă Gauss, în stînga și în dreapta, cu $t_E = 2\sigma_a + 2\sigma_e$. Ordonata punctului de inflexiune (condiția $\frac{\Delta^2 h}{\Delta t^2} = 0$) corespunde la $h = 0{,}606\ h_{max}$.

Se poate demonstra că suprafața determinată de vîrful cromatografic de la $-\infty$ la $+\infty$ este $0{,}627\ h_{max} \cdot t_E$; suprafața dreptunghiului $ABCD$ este $0{,}606\ h_{max} \cdot t_E$, iar suprafața măsurată prin simpla înmulțire între h_{max} și lățimea vîrfului la $1/2\ h_{max}$ deci $Q\ M = b$, adică $0\,538\ h_{max} \cdot t_E$.

În general, pentru determinarea suprafeței se poate utiliza una dintre metodele cunoscute la integrare aproximativă; în practică, se recomandă metoda de calcul $h_{max} \cdot b$ și metoda integrării automate (v. VII). În unele cazuri a dat rezultate bune folosirea produsului dintre h_{max} și timpul de reținere (proporțional cu lățimea vîrfului la $1/2\ h_{max}$), adică asimilarea vîrfului cu un triunghi determinat de tangentele în punctele de inflexiune.

Bineînțeles că forma vîrfului de eluție depinde de caracteristicile coloanei, de condițiile de lucru și natura componentei, de caracteristicile detectorului și ale înregistratorului.

Înălțimea vîrfului cromatografic este proporțională cu concentrația numai într-un interval limitat de concentrație, iar factorul de proporționalitate este în general specific fiecărei componente. Se recomandă aproape întotdeauna folosirea suprafeței vîrfului de eluție.

Pentru un detector liniar, suprafața vîrfului este proporțională cu cantitatea de substanță, numărul de moli sau greutatea, iar constanta de proporționalitate depinde de natura componentei și de tipul de detector.

Pentru detectoarele cu conductibilitate termică, suprafețele vîrfurilor sînt invers proporționale cu debitele de gaze; este demn de reținut că la o temperatură constantă a detectorului, celelalte condiții experimentale nu influențează rezultatele.

Semnalul dat de detectoarele de acest tip nu este în general o funcție simplă de concentrația exprimată în % greutate sau % moli. Semnalul detectoarelor cu raze β depinde de % greutate (în curent de H_2) sau de greutatea moleculară (în curent de Ar). Semnalul dat de detectorul cu flacără depinde de căldura de ardere a componentei.

Pentru rezultate corecte se vor stabili factori de etalonare pentru fiecare componentă în parte; în cazul cînd componentele fac parte dintr-o serie omologă, nu este necesară etalonarea.

Concentrația c este o funcție oarecare de indicația corespunzătoare i arătată de aparatul de măsuri (semnalul detectorului, dezechilibrarea punții etc.):

$$c = f(i)$$

Notînd cu D debitul de gaze în detector, cantitatea de componentă trecută în timpul dt este

$$dm = DC\,dt = \Delta f(i)\,dt$$

Notînd cu v viteza de derulare a hîrtiei de înregistrare și cu l distanța măsurată de la originea cromatogramei,

$$dm = \frac{D}{v} f(i)d(l),$$

și pentru un vîrf

$$m = \frac{D}{v} \int f(i)d(l).$$

Dacă semnalul este proporțional, $c = f(i) = ai$, în care a depinde de sensibilitatea detectorului și înregistratorului, se obține:

$$m = \frac{Da}{v} \int i\,d(l) = \frac{Da}{v} S,$$

în care S este suprafața de sub vîrful cromatografic.

Pentru condiții identice de lucru, $m = \alpha\ S$; liniaritatea semnalului poate fi verificată prin introducerea unor cantități măsurate de probă și măsurarea suprafețelor corespunzătoare.

3. În normarea internă, concentrația unei componente X se determină prin raportul dintre suprafața corespunzătoare și suprafața totală:

$$X\% = \frac{S_X}{\varepsilon S_i} \cdot 100,$$

considerînd că factorii a sînt identici pentru toate componentele i (cazul H_2 cu celule de conductibilitate termică sau cazul detectoarelor cu ionizare cu Ar și He).

În general, se impune etalonarea pentru fiecare componentă, și relația de calcul devine

$$X\% = \frac{a_X S_X}{\varepsilon a \cdot S_i} \cdot 100.$$

Calculul se poate face în % moli sau % greutate, în conformitate cu valoarea stabilită pentru coeficienții a.

Metoda presupune eluarea tuturor componentelor din probă, chiar dacă cantitatea introdusă nu interesează. Altfel rezultatul nu poate constitui decît stabilirea unei repartiții limitate la numărul de componente eluate. În unele cazuri se poate utiliza un amestec sintetic cu o compoziție cunoscută, și astfel se determină factorii de corecție.

4. În cazul cînd se aplică metoda standardului sau etalonului intern, se adaugă o cantitate determinată din substanța etalon, la un volum cunoscut de probă. Etalonul trebuie să fie inert în raport cu celelalte componente, iar separarea c.g. trebuie să fie asigurată complet.

Concentrația unei componente este proporțională cu produsul dintre concentrația standardului și suprafața corectată a componentei, împărțit la suprafața corectată a etalonului, sau:

$$\frac{m_X}{S} = \frac{m_X}{m_S} = \frac{a_X S_X}{a_S S_S} = f_X \frac{S_X}{S_S}.$$

Aceeași metodă se poate aplica folosind în locul suprafețelor înălțimile vîrfurilor, bineînțeles cu alți factori de etalonare.

Metoda cu etalon intern conduce la rezultatele cele mai exacte (eroarea este $\pm$ 1%, față de $\pm$ 3—5%, în cazul celorlalte metode).

5. În cazul unor separări incomplete procedeul indicat este cel reprezentat în figura 7. Se folosește ca linie de separare a vîrfurilor ordonata minimului dintre vîrfuri.

În cazul figurii 7 numerele de sus reprezintă valorile determinate conform unui standard intern, separat complet, iar numerele de jos reprezintă procentul determinat prin utilizarea suprafeţelor limitate de liniile minimelor (prin integrare automată). În cazul poziţiilor inferioare, separarea este nesatisfăcătoare ; primul număr corespunde calculului exact cu standardul intern complet

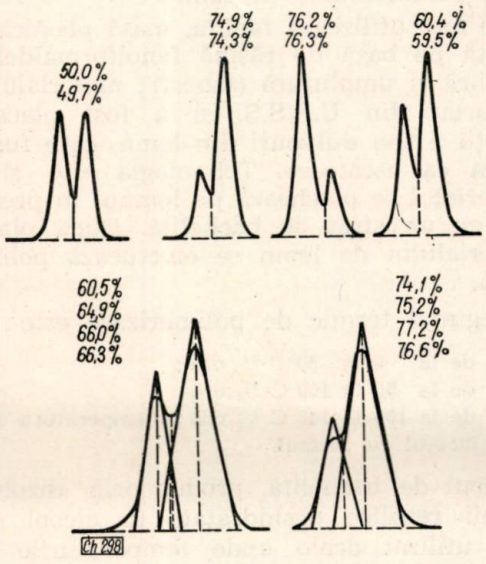


Fig. 7. Calculul concentraţiei în cazul unor separări incomplete ($s<0,75$).

separat, şi în ordinea de sus în jos numerele corespund la următoarele metode de calcul : *a)* integrarea directă, folosind linia de minim ca linie de separare între vîrfurile de eluţie ; *b)* integrarea folosind ca linie de separare între vîrfuri perpendiculara care trece prin intersecţia tangentelor ; *c)* suprafaţa triunghiurilor determinate de tangente. În cazul înfăţişat în figura 8 se observă vîrful unei impurităţi nesepa-

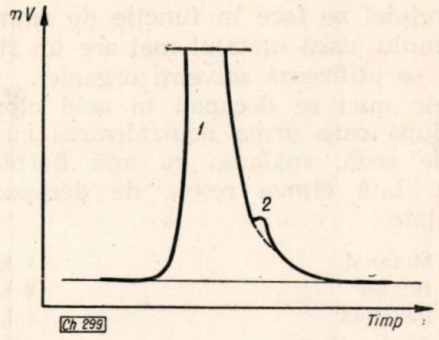


Fig. 8. Cromatograma obţinută în cazul unei separări incomplete a unei impurităţi.

rate de substanţa de bază ; suprafaţa se calculează pînă la curba vîrfului mare.

Concluzii

Expunerea — foarte simplificată şi limitată în special la posibilităţile de construcţie a unei instalaţii de c.g. — ilustrează importanţa cromatografiei de gaze în scopuri analitice şi preparative şi pentru unele studii teoretice.

Seria de articole asupra acestei metode a prezentat elementele teoretice într-o formă restrînsă ; în schimb, au fost discutate pe larg condiţiile de lucru şi au fost descrise detaliat părţile componente ale unei astfel de instalaţii. Exemplele prezentate au demonstrat posibilităţile de aplicare a metodei c.g.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

PROBLEME DE ANTICOROZIUNE LA FABRICA DE ANTIBIOTICE IAŞI

Ing. M. Iacob

În producţia de antibiotice există multiple riscuri în ceea ce priveşte coroziunea ; aceasta pune în pericol întreaga instalaţie de aparate şi conducte, iar distrugerea etanşeităţii aparaturii deranjează sistemul închis creînd condiţii de infectare şi deci de compromitere a unor serii întregi de şarje în fermentaţie. Metalele — şi în special fierul dizolvat, sub influenţa fenomenelor de coroziune, în lichidele de fermentaţie — influenţează nefavorabil procesul de biosinteză, îngreunînd procesele de purificare, reducînd randamentele şi scăzînd calitatea produselor. Problemele coroziunii fiind complexe n-au fost încă în întregime rezolvate. Înainte de a descrie genurile de acoperire folosite trebuie subliniată importanţa pregătirii metalelor şi procedeelor de lucru utilizate.

Întrucît în prima perioadă de activitate a întreprinderii nu existau mijloace pentru curăţarea metalelor prin sablaj, au fost folosite metode chimice, reţete de decapări, care — în afară de faptul că ridică probleme de protecţie a muncii — erau costisitoare, neproductive şi greoaie. Pînă cînd suprafaţa metalică se usca apăreau noi pete de rugină. Acest procedeu cere ca atmosfera înconjurătoare apara-

tului să fie perfect uscată — condiţii, de asemenea, greu de realizat.

Suprafaţa se curăţă iniţial cu peria de sîrmă şi pila, după care se utilizează, în funcţie de necesitate, una dintre reţetele următoare. Alegerea reţetei se face în funcţie de suprafaţă ; de exemplu, dacă metalul mai are un strat de vopsea, se utilizează solvenţi organici.

Piesele mici se decapau în acid clorhidric 15%, după care urma neutralizarea cu o soluţie de sodă, spălarea cu apă fierbinte şi uscarea. Iată cîteva reţete de decapare întrebuinţate :

I.	Metanol	7 kg
	Benzol	8 kg
	Parafină	1 kg
II.	Acid sulfuric	15%
	Acid clorhidric	25%
	Apă	60%

III. Pentru straturi mai groase de rugină este necesar să se asigure un contact mai îndelungat între decapant şi metal ; în cazul acesta utilizăm :

Acid sulfuric	2 l
Acid oxalic	70 g
Apă	6 l
Pămînt de infuzorii	

Uneori pe suprafeţe mici a fost utilizată decaparea la cald, cu ajutorul lămpii de benzină ; productivitatea era însă necorespunzătoare. Aceste metode nu reprezintă o soluţionare definitivă a problemei. De aceea s-a trecut la sablaj cu nisip sub presiune — operaţie necostisitoare deoarece materia primă se lua din cariera teritoriului întreprinderii, iar aerul deşi la presiune redusă (1,8 at) se găsea la dispoziţie în oricare punct din uzină. A fost comandat un compresor cu presiune de serviciu de 6 at, care va realiza mărirea productivităţii muncii.

Protecţii anticorosive realizate în întreprindere

În Fabrica de antibiotice este larg utilizat viniplastul (produs de plastifiere termică a răşinii perclorvinilice cu stabilizator, plastifianţi şi alte adaosuri). Acest material este utilizat la conducte antiacide şi căzi de depozitare, de exemplu pentru acid clorhidric şi soluţie de streptomicină la *p*H = 2, la temperaturi sub 40°C.

Căptuşirea unei cisterne de formă cilindrică orizontală (15 t) nu a dat rezultate, deoarece suprafaţa nefiind perfect geometrică s-a creat o distanţă între viniplast şi peretele vasului. Materialul, fiind casant, a cedat, şi vasul a fost recăptuşit cu email H.S.L. 26 (viniplastul a rezistat aproximativ 2 ani, cu dese reparaţii).

Alt material utilizat este plexiglasul (polimetilmetacrilatul plastifiat), care reprezintă produsul de polimerizare a eterului metilic al acidului metaacrilic. După doi ani de funcţionare, aparatele — filtre schimbătoare de ioni cu volumul mediu de 400 l fiecare — sînt în perfectă stare. Mediul agresiv a fost format de soluţii de streptomicină şi soluţii acide sau alcaline, necesare regenerării răşinilor schimbătoare de ioni.

Se mai utilizează faolita, masă plastică preparată pe bază de răşină fenolformaldehidică rezolică şi umplutură (asbest) ; materialul este importat din U.R.S.S. şi a fost placat pe pereţii a trei dulapuri din lemn, care funcţionează ca uscătoare. Tehnologia este simplă. Materialul se plachează pe lemnul în prealabil dat cu un strat de bachelită. După placarea materialului de lemn se efectuează polimerizarea.

Regimul termic de polimerizare este :

de la 0 la 50°C ½ oră ;
de la 50 la 100°C ½ oră ;
de la 100 la 145°C ½ oră ; temperatura se reduce încetul cu încetul.

Lacul de bachelită, produs prin dizolvarea răşinii rezolice deshidratate în alcool etilic, este utilizat acolo unde temperaturile fiind prea ridicate (peste 40°C) materialele plastice nu sînt aplicabile. El este indicat pentru medii acide şi pe suprafeţe mici. Aplicat la etuve rezultatele nu sînt bune tocmai pentru motivul că suprafeţele sînt întinse, iar aparatele supuse la trepidaţii.

Lacul de bachelită a fost aplicat pe plăci şi rame de filtru-presă, cu următorii parametri : *p*H 2—2,5 presiune de serviciu 2 at, temperatura 20—60°C. Acoperirea s-a făcut în trei straturi şi trei coaceri, la 145°C. Prima coacere a durat 1½ ore, iar a doua 45 min.

Emailul H.S.L. 26 este o răşină policlorvinilică (RCPV) produs de polimerizare a clorurii de vinil cu iniţiatori de polimerizare (peroxid de benzol) ; ca emulgatori au fost utilizate săruri de sodiu ale acizilor sulfonici şi pigmenţi.

Emailul şi grundul său, care poartă denumirea comercială V.H.G.G.M., sînt importate din U.R.S.S. Ca volum de lucrări aplicarea acestuia depăşeşte cu mult acoperirile menţionate ; tabela 1 indică aparatele şi parametrii pentru utilizarea acestui produs. Tehnologia aplicării este foarte simplă.

După prealabila pregătire a suprafeţei metalice se pulverizează două straturi de grund şi două de email. Între aplicările succesive se lasă un interval de timp de 2 ore. După 72 ore de la aplicarea ultimului strat de email aparatul — păstrat în atmosferă uscată — poate fi dat în exploatare.

Întrucît se consumă o mare cantitate din acest material, laboratorul secţiei cercetează problema înlocuirii lui cu produse indigene.

Experienţa specialiştilor sovietici demonstrează că problema lărgirii întrebuinţării chiturilor şi gresiei antiacide trebuie studiată

Tabela 1

Nr. crt.	Suprafaţă, m²	Mediu agresiv	Durata de funcţionare, ani	Observaţii
1	50	Soluţie aureomicină acidulată	2	*p*H 2—2,5
2	20	Sulfat de amoniu concentrat cu urme acide	2	*p*H 2—2,5
3	5	Vas cu eluat strept. de la streptomicină	2	—
4	28	Soluţie aureomicină acidulată	2	Cu agitator 100 rot/min.
5	1 060	Soluţie aureomicină streptomicină	2	—
6	30	Colector ape dedurizate	2	—
7	330	Colectoare aureomicină, penicilină, streptomicină, B_{12}	3 1	Temperatura 40°C
8	52	Vas ape desalinate	1	*p*H 6—7

amănunţit. În pavilionul strepto-aureo-B_{12} există cîteva mii m² de pardoseală antiacidă cu chit :

nisip cuarţos 95% } silicat de sodiu 50% din amestec şi placată cu plăci de gresie 100 × 100 × 10
făină diabaz 5% }

O lucrare importantă este acoperirea unui vas de 14 m² (colector pentru soluţii acide aureomicină cu *p*H = 2,5. La acest vas nisipul de cuarţ a fost înlocuit cu făină diabaz şi s-a lucrat cu două straturi de plăci cu rosturi suprapuse. Deşi vasul are agitator, lucrează de aproape doi ani în condiţii bune.

Această metodă de acoperire a fost extinsă la patru cuve cu un volum total de aproximativ 30 m³. În una dintre cuve se lucrează cu soluţii concentrate de acid clorhidric la fierbere, totuşi ea este în stare de funcţionare după un an şi jumătate. Durata de funcţionare este apreciată la circa cinci ani.

Poliizobutilena, obţinută prin polimerizarea izobutilenei, are, de asemenea, o largă utilizare ; este utilizată poliizobutilena calandrată cu lăţime de 60—80 cm şi grosime de 3 mm (tabela 2).

Materialul este importat din U.R.S.S. Suprafaţa metalică pregătită este acoperită cu un strat de clei nr. 88, care trebuie să fie proaspăt. În acest timp, poliizobutilena se spală cu apă caldă la 50°C şi săpun, se usucă şi se şterge cu o cîrpă înmuiată în neofalină. Concomitent se dă al doilea strat de clei pe suprafaţa metalică şi un strat de clei pe poliizobutilena care urmează să acopere metalul. Se lasă să se usuce pînă ce la atingerea cleiului se trag fibre, apoi se tasează cu role materialul de metal. Îmbinările (rosturile) se sudează cu aer cald.

Tabela 2

APARATURĂ ACOPERITĂ CU POLIIZOBUTILENĂ

Nr crt.	Suprafaţă, m²	Mediu agresiv	Durata ani	Observaţii
1	28	Acid sulfuric 10%	5	Agitatorul lucrează cu 100 rot/min
2	20	Colector streptomicină cu sulfat de amoniu	1	—
3	14	Soluţie clorură acidulată	2	Agitatorul lucrează cu 100 rot/min ; *p*H 2—2,5
4	100	Soluţie aureomicină *p*H 2—2,5	2	Agitatorul lucrează cu ~100 rot/min
5	50	Soluţie vitamină B_{12} la *p*H 3—4	2	Agitatorul lucrează cu ~ 100 rot/min

Observaţie : Menţionăm că toate soluţiile au fost acidulate cu HCl.

Cauciucul este, de asemenea, utilizat acolo unde se lucrează sub presiune, deoarece la poliizobutilenă nu există posibilităţi de verifi-

Tabela 3

APARATURĂ ACOPERITĂ CU CAUCIUC

Nr. crt.	Suprafaţa, m²	Mediu agresiv	Durata de funcţionare, ani	Presiunea, at
1	8 1/2	Soluţie metanolică aureociclină	1/2	—
2	72	Soluţie streptomicină	1	2
3	3	Acid clorhidric 7%	1	2
4	9	Acid clorhidric	1	2
5	5	Acid clorhidric 5%	1	1
6	5	Acid clorhidric 5%	1	1
7	5	Carbonat de sodiu 15%	1	1

care a vaporilor şi nu se poate lucra la temperaturi mai înalte de 40°C.

Operaţia de cauciucare s-a făcut la întreprinderea „Anticorozivul". S-au făcut probe de laborator şi au fost obţinute rezultate valoroase, cu material importat din U.R.S.S. Aparatele au fost acoperite cu cauciuc de calendru, clei nr. 4508 şi clei nr. 2372.

Conductele pentru canalizare sînt din fontă emailată sau din gresie; se pare că aceste materiale sînt adecvate pentru mediile acide care circulă prin ele. Acolo unde emailul a căzut de pe metal, de exemplu la sifoanele de pardoseală, acestea au fost înlocuite cu viniplast.

A fost urmărită asigurarea împotriva coroziunii la bacul de saramură. După patru ani de funcţionare soluţia de saramură din bac a devenit roşie din cauza creşterii concentraţiei fierului; la controlul făcut s-a constatat că instalaţia este puternic corodată.

Pe baza literaturii de specialitate instalaţia a fost tratată cu bicromat de sodiu. Pentru un m^3 de soluţie s-au introdus 3,2—4 kg bicromat, iar pentru fiecare 10 kg bicromat cîte 2,7 hidroxid de sodiu, urmărindu-se perfecta dizolvare a substanţelor. După un timp de recirculaţie, soluţia a avut $pH = 7$.

În bac a fost aşezată o ţeavă din fier ordinar, sablată, verificîndu-se din cînd în cînd materialul, care nu trebuie să fie ruginit. De fiecare dată la introducerea de noi cantităţi de saramură, se introduce şi procentul respectiv de bicromat. Din cauza prezenţei eterului în aparat cantitatea de bicromat se reduce, starea eprubetei din bac îndreptăţind însă concluzia că fenomenul de coroziune este inhibat.

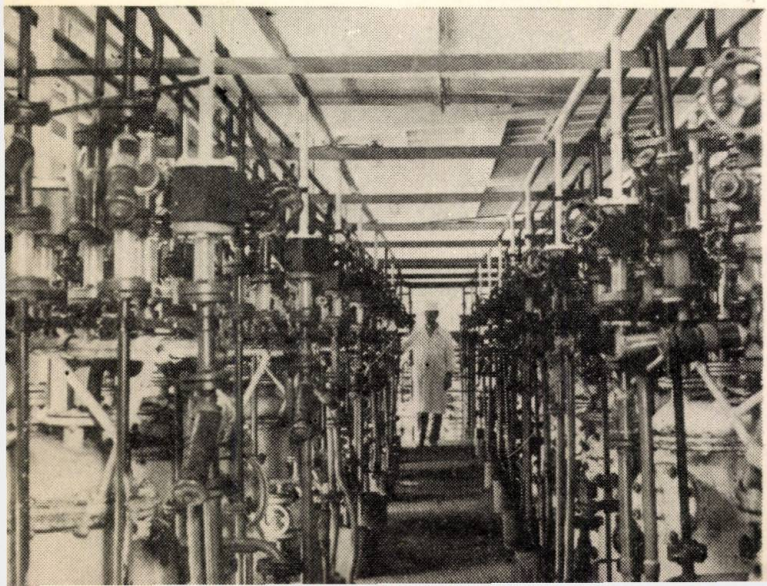
*

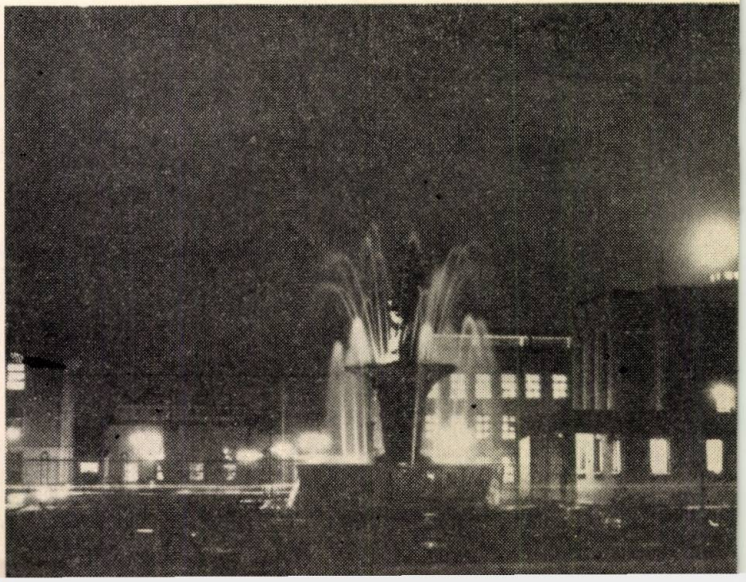
A fost pusă la punct depunerea industrială pe cale electrolitică a staniului. După pregătirea metalului se face o degresare electrolitică, după care, tot electrolitic, se realizează o depunere omogenă cu aderenţă bună. În prezent funcţionează opt autoclave ca capac de circa o tonă fiecare. După un an de funcţionare aparatele au un aspect normal. De asemenea, au fost cositorite cu rezultate bune suprafeţele unor termostate de laborator.

Preţul de cost al acestei operaţii este foarte redus, electrolitul o dată realizat se pot acoperi fără cheltuieli suplimentare şi alte aparate. De la cositorie s-a trecut la organizarea unui atelier modern de electroliză. A urmat cuprarea pentru acoperirea sculelor în secţiile de producţie cu solvenţi explozivi, cuprarea benzilor de electrocar — condiţie ca acestea să poată primi cauciucul prin vulcanizare — cuprarea ca strat intermediar pentru alte depuneri, devenite ulterior necesare. La cererea serviciului de aparate de măsură şi control au fost puse la punct nichelarea şi cromarea, ca mijloace de acoperire a aparatelor corodate. De asemenea, se realizează eloxarea căpăcelelor de aluminiu, în scop anticorosiv şi decorativ.

Toate aceste acoperiri se folosesc pe scară industrială. Au fost create 30 de culori, realizate în mare majoritate cu coloranţi romîneşti, ceea ce aduce economii mari.

Aspecte de la Fabrica de antibiotice Iaşi

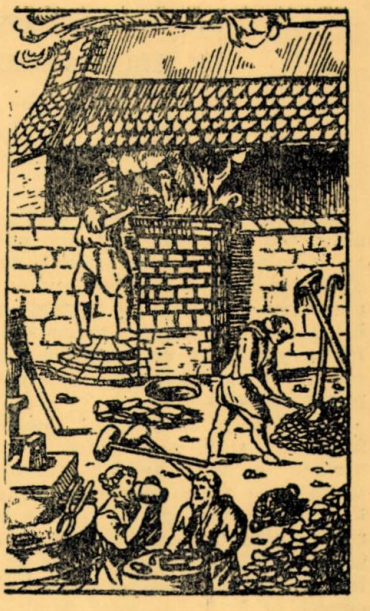




FILE DE CRONICĂ...

Printre lucrările de mare valoare din domeniul metalurgiei şi chimiei metalelor tipărite pe pământul ţării noastre în anii trecutului, un loc aparte ocupă „Auraria Romano-Dacica" — operă de mare cultură şi vastă informaţie ştiinţifică, datorită lui Samuel Köleseri, faimos medic şi enciclopedist maghiar ardelean (1663—1732).

Publicată în prima ediţie la Sibiu în anul 1717 şi apoi retipărită la Bratislava în anul 1780, în tipografia lui I. M. Landerer, lucrarea i-a adus autorului titlul de membru al Academiei Imperiale a Cercetătorilor Naturii (Academia Imperialis Naturae Curiosorum); volumul are un bogat conţinut chimic şi iatrochimic. Intenţia autorului de a descrie trecutul şi condiţiile mineritului de aur în Transilvania — determinată de faptul că el însuşi a funcţionat ca inspector general al minelor de aur ale ţării — a fost realizată peste aşteptări; dorinţa de a realiza o operă completă l-a îndemnat să o întregească pe latura chimică şi iatrochimică, redactînd capitolele V şi VI ale lucrării.



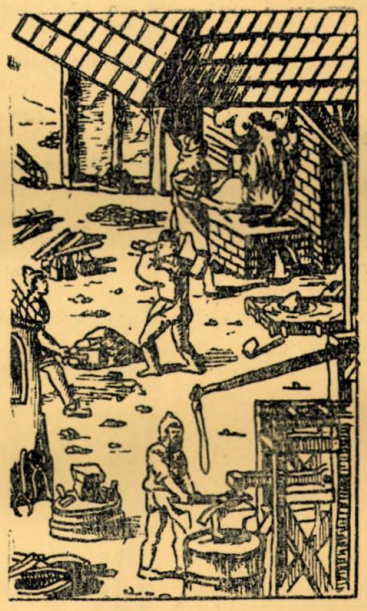
SAMVELIS KÖLESERI
DE KERES-EER
AVRARIA
ROMANO-DACICA,
TRA CVM
VALACHIAE
CIS-ALVTANAE SVBTERRANEAE
DESCRIPTIONE
MICHAELIS SCHENDO, R. C. EQ.
VANDERBECH
ITERVM EDITA
CVRIS
IOANNIS SEIVERT.

POSONII, & CASSOVIAE.
SVMPTIBVS IOAN. MICHAELIS LANDERER
TYPOGRAPHI, ET BIBLIOPOLAE.
1 7 8 0.

În capitolul V se tratează originea, formarea şi însuşirile aurului. În special partea rezervată relaţiilor chimice dintre aur şi mercur (p. 255—260) este bogată în date chimice (auri principia chymica, mercurio adhaeret etc.). Capitolul se încheie cu un comentariu asupra imposibilităţii transmutaţiei aurului pe cale alchimică.

În capitolul VI, dovedindu-se un adept al ideilor iatrochimice, autorul descrie folosirea medicală a aurului, la modă în medicina vremii, enumerînd o serie de tincturi, unguenţi şi săruri medicinale pe bază de aur, mercur şi antimoniu.

Textul operei vădeşte unele influenţe iatrochimice pe linia ideilor „chimice" ale lui Paracelsus şi Van Helmont, ca şi o puternică prezenţă a ideilor metalurgice ale lui Agricola, Biringuccio şi alţi mari metalurgi ai epocii premergătoare. Toţi aceşti autori sînt citaţi în carte, un pasaj special fiind rezervat lui Boyle şi „chimistului său sceptic". Este de menţionat că — la p. 91 din capitolul II — Köleseri citează o lucrare de metalurgie apărută în Ardeal şi tipărită la Sibiu în anul 1710. Este vorba despre „Bergmannisch Tracktatlein; wie man Frühlingszeit neue Bergwerk suchen und Klust und Gänge ausgehen könne. Zu Aufnehmung der Bergwerk zusammen getragen" de Johan Frantz Leopold Kropfen*. Köleseri vorbeşte pe larg despre întemeierea industriei de prelucrare a metalelor preţioase în Ardeal; astfel, la p. 53, este menţionată crearea topitoriei de metale, a instalaţiilor de separat metale şi a celorlalte instalaţii de la Zlatna.



Pregătirea enciclopedică a autorului se reflectă în lucrare prin trimiterile, notele şi citatele din literatura clasică şi din cele mai importante texte ale istoricilor şi savanţilor din antichitate şi din perioada feudală. Dintre acestea face parte şi descrierea căderii, la 15 ianuarie 1714, a unui meteorit la Buzău (meteoritus Bozaianus), (p. 247); explicaţia dată fenomenului este corectă. Prin claritatea expunerii şi informaţia ştiinţifică corectă, prin poziţia de combatere a rătăcirilor alchimice şi de preţuire a folosului experimentării practice, cartea lui Köleseri nu este numai o lucrare închinată mineritului din ţara noastră (el aminteşte, pe alocuri, şi despre Muntenia şi Moldova), ci una dintre cele dintîi cărţi de metalurgie şi chimie metalurgică publicate în ţara noastră.

Redactată în limba latină — ca de altfel toate operele de înaltă ţinută ştiinţifică ale vremii — lucrarea lui Köleseri reprezintă, prin conţinutul său, cea dintîi monografie ştiinţifică a aurului din ţara noastră şi, prin aceasta, ocupă un loc însemnat în istoria chimiei romîneşti.

D. Todericiu

Quomodo tempore vernali non inuita fortuna nouae reperiendi ſint metalli ſodinae, præcipue Tranſiluanis, oſtenditur in libello Cibinii A. 1710. in forma 12. edito. En titulum: Bergmanniſch Tracktatlein; wie man Frühlingszeit neue Bergwerk ſuchen, und Kluft und Gänge ausgehen könne. Zu Aufnehmung der Bergwerk zuſammen getragen, durch Johan Franz Leopold Kropfen, Kaiſ. Münzmeiſtern in Siebenbürgen. Hermanſtadt drucks Michael Peltzdörffer. Im Jahr, 1710. plag. 1 ½.

* Mic tratat al minerului etc. (n.a.)

DETERMINAREA SILVANULUI, FURFUROLULUI ŞI ALCOOLULUI FURFURILIC PRIN CROMATOGRAFIE GAZ-LICHID

Ing. A. Haneş şi ing. D. Săndulescu

Alcoolul furfurilic este utilizat ca monomer pentru obţinerea de răşini sintetice pentru chituri antiacide, ca dizolvant pentru răşini fenolice, ca agent de dispersie etc. Procedeul industrial pentru obţinerea alcoolului furfurilic se bazează pe hidrogenarea catalitică a furfurolului ; amestecul rezultat conţine astfel aceste două componente, precum şi silvan, dacă hidrogenarea nu este corect condusă numai pînă la prima treaptă [1].

În vederea controlului analitic al procedeului de fabricaţie şi al produsului obţinut, a fost aplicată o metodă de cromatografie gaz-lichid care permite determinarea simultană a celor trei componente ; metoda se bazează pe deosebirea structurală şi pe diferenţa între temperaturile lor de fierbere (65°C pentru silvan, 161°C pentru furfurol şi 169,5°C pentru alcool furfurilic) şi permite determinarea lor în condiţii simple şi în timp scurt (analiza unei probe durează 45 min, inclusiv calculul).

Faza staţionară utilizată în această separare — *p*-izooctilfenolul polietoxilat — măreşte selectivitatea coloanei pe baza formării diferite de legături de hidrogen cu alcoolul furfurilic, în raport cu furfurolul.

Separarea şi dozarea silvanului, furfurolului şi alcoolului furfurilic au fost realizate în următoarele condiţii :

— Aparatura de cromatografie de gaze utilizată a fost descrisă în Rev. Chim. nr. 5, 1961.

— *Coloana de aluminiu :* lungimea 200 cm, diametrul 6 mm.

— *Suportul :* clorură de sodiu, granulaţie 0,2—0,4 mm, uscată în etuvă la 120°C, timp de 4 ore.

— *Faza staţionară :* *p*-izooctilfenolul polietoxilat, cifra de etoxilare $n = 21$, preparat de Icechim, aplicat în proporţie de 5% pe suport, din soluţie de alcool metilic.

— *Temperatura coloanei :* 140°C, termostatată în etuvă, cu $\pm$ 0,5°C precizie.

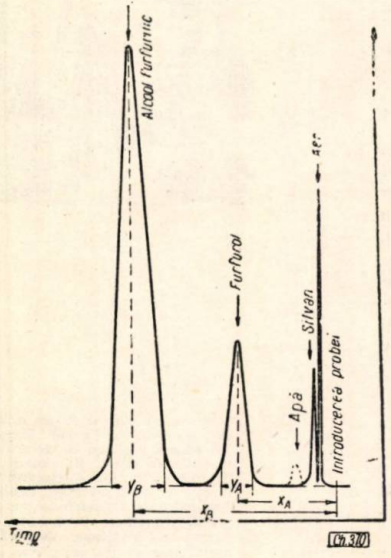


Fig. 1.

— *Eluantul :* hidrogen ; presiunea eluantului la intrarea în coloană : 480 mm col. Hg, debitul 85 ml/min ; eluantul a fost preîncălzit înainte de intrarea în capul de introducere a probei.

Introducerea probei în aparatul de cromatografie s-a făcut cu o seringă hipodermică de 1 ml ; volumul de probă luat pentru analiză a fost de $\sim$ 30 µl. Dezechilibrarea punţii detectorului a fost de 4 mV, pentru domeniul de cantităţi utilizate ; curentul de alimentare a punţii : 200 mA ; temperatura detectorului a fost identică cu a coloanei.

Tabela 1

Componentă	Volum de reţinere ml (20°C, 1 at)
Silvan	127,5
Furfurol	731,0
Alcool furfurilic	1 513,0

Figura 1 reprezintă cromatograma unui alcool furfurilic care conţine furfurol şi silvan. Tabela 1 indică volumele de reţinere ale componentelor cercetate în condiţiile de lucru. Tabela 2 înfăţişează cîte două determinări paralele a cinci probe de alcool furfurilic, cu conţinut de silvan şi furfurol ; din datele prezentate reiese reproductibilitatea metodei.

Tabela 2

Probă	Silvan, %	Furfurol, %	Alcool furfurilic, %
1	2,4	9,4	88,2
	2,7	9,8	87,5
2	3,0	1,7	95,3
	3,0	1,7	95,3
3	1,7	9,3	89,0
	1,7	8,5	89,8
4	1,5	19,1	79,4
	1,7	19,7	78,6
5	3,0	14,8	82,2
	2,8	15,2	82,0

Calculul cromatogramelor s-a făcut prin normare internă (suprafeţele de sub vîrful cromatografic au fost măsurate, totalul lor fiind asimilat cu 100% ; fiecare componentă a fost calculată ca procent de greutate).

Eficacitatea de separare a coloanei a fost calculată prin formula :

$$S = \frac{2(x_B - x_A)}{y_B + y_A}; \qquad S = \frac{2(61 - 27{,}5)}{11{,}5 + 19{,}5} = 2{,}16$$

Semnificaţia mărimilor x şi y reiese din figura 1.

În concluzie, metoda permite dozarea rapidă a alcoolului furfurilic în prezenţa silvanului şi furfurolului cu un consum foarte redus de reactivi şi necesitînd operaţii simple. Coloanele întrebuinţate pot fi utilizate pentru un număr mare de determinări, fără modificări sau regenerări ulterioare.

Institutul de cercetări chimice

BIBLIOGRAFIE

1. Pşemeţchi V., Cristea E., Zinger S., Săndulescu D., Rev. Chim., 1958, p. 435.

CONTRIBUȚII LA SINTEZA ACIZILOR 4-AMINO-AZO-BENZEN-4′-MONO- ȘI 3,4′-DISULFONIC

Ing. A. Spiliadis, ing. R. T. Schip, chim. I. V. Cornea și chim. M. Hilsenrath

Acizii 4-amino-azo-benzen-4′-monosulfonic (acid pAABMS) și 4-amino-azo-benzen-3,4-disulfonic (acid *p*AABDS) sînt intermediari necesari la sinteza unor coloranți azoici cu nuanțe strălucitoare, rezistenți la lumină.

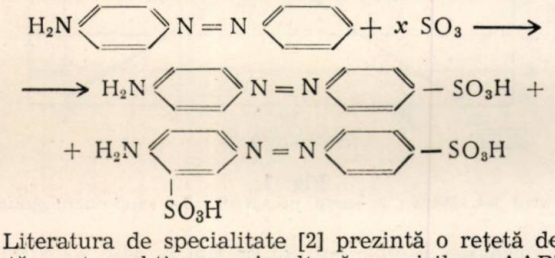
În literatură se indică prepararea acizilor *p*AABMS și *p*AABDS pe două căi :

1. Obținerea celor doi acizi separat (se prepară numai acidul *p*AABMS din anilină și acid sulfanilic, acidul *p*AABDS fiind apoi obținut prin sulfonarea acidului *p*AABMS).

2. Obținerea simultană a ambilor acizi prin sulfonarea *p*-amino-azo-benzenului (*p*AAB) ca sare, sub formă de sulfat sau clorhidrat, sau ca bază liberă.

Nu au fost studiate procedeele bazate pe obținerea acizilor în fabricație separată, deoarece sinteza comportă mai multe faze ; produșii rezultați conțin un procent mare de impurități și randamentul global este scăzut. Sulfonarea directă a clorhidratului de *p*AAB [1] nu este avantajoasă, din cauza degajării de HCl, care conduce la necesitatea unei aparaturi speciale, anticorosive. A fost abordat studiul sulfonării directe a *p*AAB ca bază liberă, deoarece prezintă avantajul obținerii simultane a ambilor produși pe o cale simplă, cu randament global bun (85—90%) ; produșii rezultați nu conțin ca impurități decît urme din monoacid în diacid sau invers.

Reacția de sulfonare este următoarea :



Literatura de specialitate [2] prezintă o rețetă detaliată pentru obținerea simultană a acizilor *p*AABMS și *p*AABDS, pe calea sulfonării directe a *p*AAB. Sînt indicate trei variante de lucru, avînd drept scop obținerea monoacizilor și diacizilor sulfonici în proporții diferite, și anume : 1/2, 1/1 și 2/1. Rețeta pentru faza de sulfonare este :

Se încarcă în sulfonator 626 kg acid sulfuric monohidrat și 89,2 kg oleum 20% și se adaugă, la 20—30°C, răcind cu solă, 202 kg *p*AAB corespunzînd la 197 kg *p*AAB 100% (1 kmol). Se agită 5 ore. În continuare se procedează în funcție de proporția dintre cei doi acizi urmărită. În cazul cînd este necesară obținerea celor doi acizi *p*AABMS și *p*AABDS în proporția de 2/1 se răcește la 0°C, se încarcă cu 305 kg oleum 65% în decurs de 12 ore și se menține sub agitare la această temperatură 36 ore. Dacă se urmărește obținerea celor doi acizi în proporția de 1/1 se răcește la 10°C și se menține sub agitare la această temperatură 24 ore. Pentru proporția de 1/2 se răcește la 20°C și se menține la această temperatură sub agitare 12 ore.

Prelucrarea ulterioară a sulfomasei constă în diluare cu apă, suspendarea în apă a turtei de acizi sulfonici obținută și neutralizare cu NaOH 30%, filtrarea sării de sodiu a acidului *p*AABMS și precipitarea în filtrat a acidului *p*AABDS, prin acidulare cu leșia acidă rămasă de la diluarea sulfomasei.

Randamentul global în acid *p*AABMS purificat și acid *p*AABDS brut este de 90%. Pierderea de acid *p*AABDS la purificare este de 10%. Procentul de *p*AAB nereacționat calculat față de *p*AAB introdus este de 0,1—0,43%.

Pentru a verifica variantele acestei rețete și pentru a le interpreta analitic au fost puse la punct metodele de control și de dozare a produșilor finiți. Controlul calitativ, pe operații, la faza de sulfonare și la purificare, a fost efectuat cromatografic, determinîndu-se astfel momentul cînd *p*AAB era total transformat și momentul apariției acizilor *p*AABMS și *p*AABDS. Acest control a ajutat la stabilirea timpului minim de agitare, necesar pentru a obține proporția de acizi sulfonici dorită, fără *p*AAB nereacționat.

Controlul cantitativ al acizilor sulfonici a fost realizat titanometric, în produșii bruți, uscați, obținuți separat la fazele de neutralizare și acidulare ca sare de sodiu a acidului *p*AABMS și ca acid disulfonic liber pentru acidul *p*AABDS.

La studiul efectuat pe rețeta citată au fost utilizate aceleași materii prime, cu excepția oleumului de 65%, care a fost înlocuit cu cantitatea corespunzătoare de oleum 55—56%, calculată pentru a obține același π de sulfonare (oleumul de 55—56% fiind cel mai concentrat oleum disponibil în condițiile de lucru în laborator). Au fost obținute rezultatele prezentate în tabela 1.

Se constată următoarele :

1. Rețeta indică timpi de reacție foarte lungi : 4 ore pentru adăugarea *p*AAB, 5 ore la operația de agitare după introducerea *p*AAB, 12 ore pentru încărcarea oleumului 65% și 12—36 ore timp de agitare după introducerea oleumului concentrat, în funcție de varianta abordată ; în total, 35—57 ore. Aceasta

Tabela 1

VARIAȚIA RANDAMENTELOR PARȚIALE ȘI GLOBALE ALE ACIZILOR *p*AABMS ȘI *p*AABDS, FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE REACȚIE, LA ÎNCERCĂRILE DE VERIFICARE A VARIANTELOR EXTREME ALE REȚETEI CITATE

Varianta	Acid *p*AABMS / Acid *p*AABDS	Randament parțial în acid *p*AABMS %	Randament parțial în acid *p*AABDS %	Randament global în produși bruți, %	*p*AAB nereacționat, % față de *p*AAB 100% introdus
Verificarea variantei la 0°C	1/—	50,4	—	50,4	44,4
Verificarea variantei la 20°C	1/1,6	38	51	89	0,55

reprezintă un consum ridicat de energie electrică pentru întregul proces de fabricaţie.

2. La aplicarea acestor timpi de reacţie nu se obţin nici proporţiile de acizi sulfonici dorite, nici randamentul global, iar procentul de *p*AAB nereacţionat este mai mare decît cel admisibil, în special la varianta la 0°C (44,4% *p*AAB nereacţionat faţă de 0,4% admisibil).

3. Procedura operatorie este mai complicată, cuprinzînd operaţiile de încărcare a monohidratului, oleumului 20%, *p*AAB şi oleumului concentrat.

4. În timpul operaţiei de agitare după introducerea *p*AAB în amestecul de monohidraţi şi oleum 20% nu are loc decît o omogenizare a masei de reacţie, deoarece cromatograma prezintă la sfîrşitul operaţiei numai *p*AAB nereacţionat. Reacţia de sulfonare a *p*AAB începe abia în timpul introducerii oleumului 55—56% şi se dezvoltă cu atît mai mult în decursul acestei operaţii cu cît temperatura de introducere este mai ridicată. În funcţie de temperatura şi timpul utilizate la operaţia de agitare, după introducerea oleumului 55—56% se obţin, în proporţii variabile, cei doi acizi. Operaţia de agitare după introducerea oleumului 55—56% are ca scop şi perfectarea reacţiei de sulfonare.

5. Odată cu creşterea temperaturii la operaţiile de introducere şi agitare a oleumului 55—56% are loc o creştere a cantităţii de acid *p*AABDS şi o scădere a cantităţii de acid *p*AABMS, parte din acesta trecînd în primul produs.

Obiectul studiului efectuat la Icechim a fost stabilirea unor condiţii de sulfonare a *p*AAB care :

a) Să permită desfăşurarea întregului proces de fabricaţie într-un timp mai scurt, micşorîndu-se astfel consumul de energie.

b) Să permită lucrul la temperaturi cît mai apropiate de temperatura ordinară, deci în condiţiile variantei pentru acid *p*AABDS, dar care să înlesnească variante pentru proporţii diferite de acizi sulfonici. Aceasta reprezintă a doua micşorare a consumului de energie, nemaifiind necesară răcirea prelungită la 10°C sau 0°C.

c) Să conducă la un randament global în produşi nepurificaţi de ~ 90%, în condiţii de laborator.

d) Să conducă la un procent de *p*AAB nereacţionat de 0,1—0,4%, faţă de *p*AAB 100% introdus (proporţie nerealizată prin verificarea reţetei citate).

e) Să simplifice în cît mai mare măsură procesul tehnologic.

În continuare vor fi prezentate, sistematizate pe loturi de încercări, principalele etape ale cercetării şi concluziile fiecăreia dintre ele, modul de lucru rămînînd acelaşi pentru toate încercările.

I. În prima etapă de cercetare au fost propuse următoarele obiective :

1. Scurtarea timpului total de reacţie faţă de varianta de obţinere a acizilor *p*AABMS şi *p*AABDS, în proporţie de 1/1, cu 35 ore, reducînd timpul de adăugare a *p*AAB de la 4 la 2 ore, timpul de agitare după introducerea *p*AAB de la 5 la 2 ore, timpul de introducere a oleumului concentrat de la 12 la 2 ore şi timpul de agitare după introducerea oleumului concentrat de la 24 la 4 ore.

2. Operaţia de agitare după introducerea oleumului 55—56% este operaţia cheie de perfectare a sulfonării şi cuprinde trei parametri esenţiali :

— reactanţii (cantităţi şi concentraţii) ;
— timpul de reacţie ;
— temperatura.

Primul parametru fiind fixat şi pentru al doilea fiind propusă valoarea de 4 ore, a fost urmărit efectul temperaturii asupra operaţiei de agitare după introducerea oleumului concentrat ; au fost variate valorile acestui parametru, şi anume la 15, 20, 30, 40 şi 50°C, pentru a putea compensa scurtarea timpului de agitare la această fază cu o temperatură mai ridicată. În tabela 2 şi figura 1 sînt prezentate rezultatele obţinute.

Se constată următoarele :

A. Concluzii legate de variaţia temperaturii *t* în timpul operatiei de agitare, după introducerea oleumului 55—56%.

Creşterea lui *t* de la 15°C la 50°C duce la :

a) Creşterea randamentului parţial în acid *p*AABDS de la 12% la 65%, ceea ce arată că o temperatură mai ridicată favorizează formarea acidului *p*AABDS.

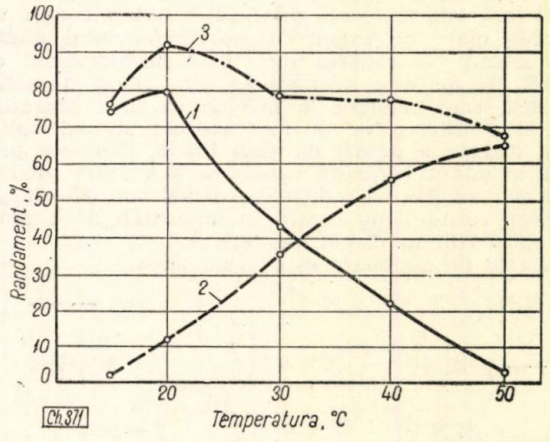


Fig. 1.
1 — acid *p*AABMS ; *2* —acid *p*AABDS ; *3* — randament global.

b) Scăderea randamentului parţial în acid *p*AABMS de la 80% la 3,1%, ceea ce confirmă că formarea de acid monosulfonic este favorizată de o temperatură mai scăzută, la care acesta nu se mai sulfonează mai departe decît în mai mică măsură.

c) Scăderea randamentului global de la 92% la 68,1%, ceea ce arată că creşterea de temperatură favorizează, o dată cu formarea de acid *p*AABDS, formarea de produşi secundari, în special de acid *p*AAB-trisulfonic. Acidul *p*AABTS este foarte solubil şi rămîne dizolvat în filtratul acid obţinut prin diluarea sulfomasei ; prezenţa lui se decelează cromatografic. Pierderea *p*AAB sub formă de acid *p*AABTS şi eventual datorită unei rezinificări — ambele fenomene

Tabela 2

VARIAŢIA RANDAMENTELOR PARŢIALE ŞI GLOBALE ALE ACIZILOR *p*AABMS ŞI *p*AABDS, FUNCŢIE DE CONDIŢIILE DE REACŢIE LA PRIMUL LOT DE ÎNCERCĂRI

Nr. încercării	Temperatura în timpul operaţiei de agitare după introducerea oleumului 55–56% *t*, °C	Randament			Control cromatografic după operaţia de sulfonare
		în acid *p*AABMS, %	în acid *p*AABDS, %	global, %	
1	15	74	2	76	Există *p*AAB nereacţionat
2	20	80	12	92	Există *p*AAB nereacţionat
3	30	42,8	36,2	79	—
4	40	22,7	55,4	78,1	—
5	50	3,1	65	68,1	—

favorizate de o temperatură t mărită — explică scăderea randamentului global.

d) Scăderea pînă la dispariţie a cantităţii de *p*AAB nereacţionat.

e) Se consideră $t = 20°C$ ca fiind o limită inferioară, sub care :

— creşte cantitatea de *p*AAB nereacţionat ;

— creşte consumul de frigorii şi deci consumul de energie electrică necesară răcirii la o temperatură mai scăzută, la operaţiile de introducere şi agitare a oleumului 55—56%.

f) Temperatura de 40°C este o limită superioară, a cărei depăşire duce la scăderea simţitoare a randamentului global şi la creşterea cantităţii de produşi secundari.

g) Intervalul de temperatură pentru t în cadrul căruia s-a constatat necesitatea adîncirii studiului este 20—40°C, pentru a se menţine valoarea randamentului global între 80 şi 90% şi valoarea *p*AAB nereacţionat egală cu cea indicată în retetă.

h) Întrucît temperatura mai scăzută favorizează formarea de acid *p*AABMS în cantitate mai mare, pentru o variantă cu randament mai mare în monoacid este necesară o valoare a lui t foarte apropiată de 20°C, combinată cu un timp corespunzător prelungit, pentru a se obţine conversia totală a *p*AAB.

i) Pentru o variantă cu randament mare în acid *p*AABDS este necesară o valoare t în jurul a 30—40°C, pentru timpul de agitare după introducerea oleumului 55—56% de 4 ore.

B. Concluzii legate de variaţia diferenţei de temperatură între temperatura în timpul introducerii oleumului 55—56% şi temperatura în timpul agitării, după introducerea acestui oleum.

Se constată existenţa unui paralelism între creşterea diferenţei dintre aceste două temperaturi şi scăderea randamentului global la primul lot de încercări, atribuită următorului factor : cantitatea de oleum introdusă la 10°C nu intră în reacţie cu *p*AAB la această temperatură scăzută decît într-o măsură foarte mică. Încălzind mediul de reacţie la 30, 40 sau 50°C reacţia se declanşează brusc între cantităţi mari de reactanţi şi se desfăşoară astfel în condiţii foarte energice, ceea ce duce la formarea de acid *p*AABTS şi de alţi produşi secundari, micşorînd randamentul global.

II. A doua etapă de cercetare cuprinde variantele efectuate în intervalul restrîns pentru $t = 20—40°C$ şi se bazează pe următoarele ipoteze :

1. Reducerea timpului de reacţie, eliminîndu-se cele două ore de agitare după introducerea *p*AAB ; acestea au fost înlocuite cu 15 min, deoarece controlul calitativ cromatografic efectuat la cele cinci încercări după cele două ore de agitare indică numai existenţa *p*AAB nereacţionat şi lipsa totală de acizi sulfonici ; aceasta arată că în această primă etapă are loc doar o omogenizare a masei de reacţie prin dizolvarea *p*AAB.

2. Ridicarea temperaturii la operaţia de introducere a oleumului 55—56%, pentru a asigura consumul treptat de oleum 55—56% în etapa de sulfonare propriu-zisă. Rezultatele acestui lot de încercări sînt înfăţişate în tabela 3 şi în figura 2.

Din comparaţia tabelelor 2 şi 3 apar următoarele concluzii :

a) Scurtarea timpului la operaţia de agitare după introducerea *p*AAB, cu o oră şi 45 min, nu influenţează randamentul global, care variază în limite comparabile, între cele două loturi de încercări (92—78% la lotul 1 şi 91—76,6% la lotul 2).

b) Din comparaţia încercării 2, tabela 3 (temperatura la introducerea oleumului 55—56% = 30°C, $t = 30°C$, randamentul global = 87,6%) cu încercarea 3, tabela 2 (temperatura la introducerea oleumului 55—56% = 10°C, $t = 30°C$, randamentul global = 79%) rezultă că se verifică ipoteza necesităţii ridicării temperaturii de introducere a oleumului 55—56%. Uniformizarea dintre această temperatură şi cea din timpul agitării, care urmează, duce la o îmbunătăţire a randamentului global de la 79% la 87,6%. Reacţia de sulfonare nu porneşte brusc, din momentul terminării introducerii oleumului 55—56%, între cantităţi mari de reactanţi, ci evoluează treptat, pe măsura introducerii, şi se desăvîrşeşte în timpul operaţiei de agitare.

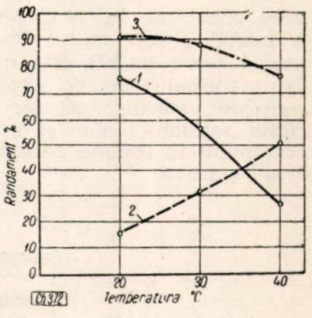


Fig. 2.

1 – acid *p*AABMS ;
2 – acid *p*AABDS ;
3 – randament global;
$t_1 = t_2 = t_3 = t_4$.

c) Din comparaţia încercării 3, tabela 3 (temperatura la introducerea oleumului 55—56% = 40°C, $t = 40°C$, randamentul global = 76,6%) cu încercarea 4, tabela 2 (temperatura la introducerea oleumului 55—56% = 10°C, $t = 40°C$, randamentul global = 78%) rezultă că ridicarea temperaturii de introducere a oleumului 55—56% la 40°C aduce din nou o scădere a randamentului global, masa de reacţie fiind supusă la o temperatură mai ridicată (40°C) timp prea îndelungat (timpul de introducere adăugat la timpul de agitare după introducerea oleumului 55—56%).

d) Analizînd rezultatele din tabela 3 se constată că pentru o crestere a valorii t există o scădere a randamentului global şi a randamentului parţial în acid *p*AABMS si o creştere a randamentului parţial în acid *p*AABDS, ceea ce s-a observat şi la loturile anterioare.

e) Încercarea 1 din tabela 3 indică randamentul global cel mai ridicat, ceea ce înseamnă că temperatura de 20°C este optimă pentru operaţiile de introducere şi agitare pentru *p*AAB şi oleum 55—56%.

Procentul de *p*AAB nereactionat este mult mai mare (4%) decît limita superioară indicată (0 4%). Operatia de agitare după introducerea oleumului 55—56% fiind esenţială pentru desăvîrşirea reacţiei de sulfonare, urmează să se menţină constante carac-

Tabela 3

VARIAŢIA RANDAMENTELOR PARŢIALE ŞI GLOBALE ALE ACIZILOR *p*AABMS ŞI *p*AABDS, FUNCŢIE DE CONDIŢIILE DE REACŢIE LA AL DOILEA LOT DE ÎNCERCĂRI

Nr. încercării	Introducerea *p*AAB		Agitare după introducerea *p*AAB		Introducerea oleumului 55–56 %		Agitare după introducerea oleumului 55 - 56 %		Randament		global, %	*p*AAB nereacţionat, % faţă de *p*AAB introdus
	temperatură t_1, °C	timp, ore	temperatură t_2, °C	timp, min	temperatură t_3, °C	timp ore	temperatura t_4, °C	timp, ore	în acid *p*AABMS, %	în acid *p*AABDS, %		
1	20	1	20	15	20	1	20	4	75,7	15,3	91	4
2	30	1	30	15	30	1	30	4	55,8	31,8	87,6	0,46
3	40	1	40	15	40	1	40	4	25,6	51	76,6	—

teristicile operațiilor de introducere și agitare a *p*AAB (20°C) și ale operației de introducere a oleumului 55—56% (20°C), conform celor expuse, și să se studieze ultima operație — de agitare după introducerea oleumului 55—56% — variind cei doi parametri esențiali: temperatura și timpul. Pe această linie au fost efectuate loturile următoare de încercări, și anume loturile 3 și 4.

III. În a treia etapă de cercetare au fost menținute constante la 20°C temperaturile de introducere a *p*AAB și oleumului 55—56% și de agitare după introducerea *p*AAB. S-a menținut de asemenea constant timpul total de reacție. Temperatura *t* a luat succesiv valorile: 20, 25, 30, 35, 40, 45 și 50°C. Variația randamentelor și a procentului de *p*AAB nereacționat în funcție de temperatura *t* apare în tabela 4 și figura 3.

b) Creșterea randamentului în acid *p*AABDS (de la 15,3% la 71,4%).

c) Scăderea randamentului global (de la 91% la 80,2%).

d) Scăderea procentului de *p*AAB nereacționat, adică ameliorarea conversiei.

e) Din încercarea 5 rezultă că pentru $t = 40°C$ și un timp de agitare corespunzător de 4 ore, *p*AAB poate reacționa total.

Randamentul global fiind de circa 85% și cel parțial în acid *p*AABDS de circa 60%, parametrii caracteristici acestei încercări ar putea fi indicați pentru varianta de obținere a acidului *p*AABDS, rămînînd ipoteza îmbunătățirii randamentelor prin prelungirea timpului de agitare după introducerea oleumului 55—56%.

IV. În a patra etapă de cercetare, pentru unele

Tabela 4

VARIAȚIA RANDAMENTELOR PARȚIALE ȘI GLOBALE, FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE REACȚIE LA AL TREILEA LOT DE ÎNCERCĂRI

Nr. încercării	Temperatura în timpul operației de agitare după introducerea oleumului 55—56% *t*, °C	Randament			*p*AAB nereacționat, % față de *p*AAB introdus
		în acid *p*AABMS, %	în acid *p*AABDS, %	global, %	
1	20	75,6	15,3	91	4
2	25	65,2	23	88,2	2
3	30	56	32,4	88,4	0,8
4	35	40,6	46,4	87	0,5
5	40	26	58,8	84,8	—
6	45	13,5	65,5	79	—
7	50	8,8	71,4	80,2	—

Comparînd rezultatele din tabela 4, care sînt în funcție de creșterea valorii *t*, se verifică constatările precedente:

a) Scăderea randamentului în acid *p*AABMS (de la 75,6% la 8,8%).

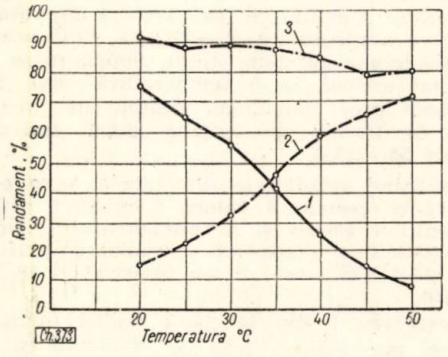


Fig. 3.
1 — acid *p*AABMS; *2* — acid *p*AABDS; *3* — randament global.

valori ale lui *t* — și anume 20, 30 și 40°C — s-au dat valori diferite timpului de agitare după introducerea oleumului 55—56%, și anume 4, 10 și 24 ore. Rezultatele pot fi comparate în tabela 5 și figurile 4, 5 și 6.

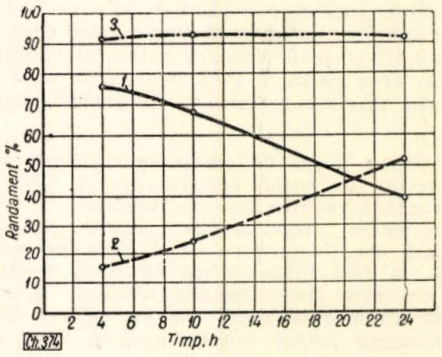


Fig. 4.
1 — acid *p*AABMS; *2* — acid *p*AABDS; *3* — randament global; $t = 20°C$.

Tabela 5

VARIAȚIA RANDAMENTELOR PARȚIALE ȘI GLOBALE, FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE REACȚIE LA AL PATRULEA LOT DE ÎNCERCĂRI

Nr. încercării	Operația de agitare după introducerea oleumului 55—56%		Randament			*p*AAB nereacționat, control cromatografic calitativ
	temperatura *t*, °C	timp, ore	în acid *p*AABMS, %	în acid *p*AABDS, %	global, %	
1	20	4	75,6	15,3	91	există *p*AAB nereacționat
2	20	10	67,7	25	92,7	urme imperceptibile
3	20	24	40	52,3	92,3	nu există; apare acid *p*AABTS
4	30	4	56	32,4	88,4	urme
5	30	10	36,3	50,7	87	nu există; apare acid *p*AABTS
6	30	24	12,4	66,5	78,9	nu există; apare acid *p*AABTS
7	40	4	26	58,8	84,8	nu există
8	40	24	1,5	67	68,5	nu există; apare acid *p*AABTS

Creşterea timpului de agitare de la 4 la 24 ore pentru fiecare treaptă de temperatură şi de la o treaptă de temperatură la cealaltă (20, 30 şi 40°C) duce la aceleaşi efecte ca şi creşterea temperaturii t, şi anume:

1. Scăderea randamentului global.
2. Scăderea randamentului parţial în acid *p*AABMS.
3. Creşterea randamentului parţial în acid *p*AABDS.
4. *p*AAB poate reacţiona total chiar şi la temperaturi mai mici de 40°C, dacă timpul de agitare creşte.
5. Creşterea timpului de agitare pentru $t = 40°C$ nu îmbunătăţeşte simţitor randamentul partial în acid *p*AABDS şi micşorează randamentul global.

Combinînd constatările de mai sus se pot alege — păstrînd succesiunea operaţiilor indicate în reţeta citată — variantele optime de obţinere a acizilor *p*-amino-azo-benzen-sulfonici.

a) Varianta pentru acid *p*AABMS. Ştiind că randamentul în acid *p*AABMS creşte cu scăderea temperaturii, a fost aleasă cea mai scăzută temperatură, adică 20°C, pentru a obţine cel mai mare randament parţial în acid *p*AABMS (67,7%), pentru un randament global în produşi nepurificaţi în jurul a 90% (adică 92,7%). Timpul minim de agitare după introducerea oleumului 55—56% a fost ales de 10 ore, cînd rămîne un procent de *p*AAB nereacţionat în limitele admisibile. Aceste date stau la baza încercării 2 din tabela 5.

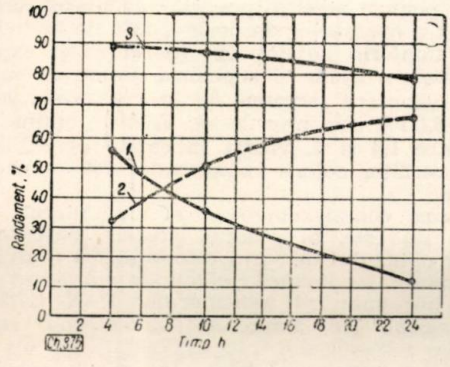


Fig. 5.
1 – acid *p*AABMS ; *2* – acid *p*AABDS ; *3* – randament global; $t = 30°C$.

b) Varianta pentru acid *p*AABDS. Parametrii caracteristici pentru încercarea 7 din tabela 5 (5, capitolul IV) (aceiaşi cu încercarea 5 din tabela 4) rămîn optimi pentru randamentul cel mai mare în acid *p*AABDS ($\sim$ 60%), combinat cu un randament global în jurul a 90% ($\sim$ 85%), cu un timp minim de agitare după introducerea oleumului 55—56% de 4 ore şi cu o conversie de 100% a *p*AAB.

Cele două variante diferă numai prin timpul şi temperatura necesare la operaţia de agitare după introducerea oleumului 55—56%, ceilalţi parametri fiind aceiaşi. Ele îndeplinesc condiţiile cerute în

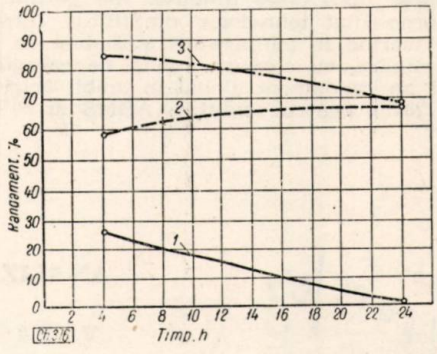


Fig. 6.
1 – acid *p*AABMS ; *2* – acid *p*AABDS ; *3* – randament global; $t = 40°C$.

ceea ce priveşte randamentele, procentul de *p*AAB nereacţionat, scurtarea timpului de reacţie, temperatura apropiată de temperatura obisnuită. Rămîne de realizat ultimul dintre obiectivele studiului, şi anume simplificarea procesului tehnologic din punct de vedere al modului de lucru. Acest ultim obiectiv a reprezentat a cincea şi ultima etapă de cercetare.

V. Această etapă a avut scopul să verifice dacă prin înlocuirea în variantele optime alese pentru acizii *p*AABMS şi *p*AABDS a celor trei operaţii succesive de introducere a monohidratului, a oleumului 20% şi a oleumului 55—56% cu o singură operaţie de introducere a unei cantităţi globale de oleum (egală cu suma celor 3, şi de concentraţie medie egală) se obţin aceleaşi randamente şi caracteristici cu cele obţinute fără aceste modificări. În tabela 6 sînt menţionate randamentele realizate prin variantele stabilite înainte şi după simplificarea procesului tehnologic. S-a observat că prin simplificarea operatorie se obţin aceleaşi randamente globale si parţiale în ceea ce priveşte varianta pentru acid *p*AABDS şi ceva mai scăzute pentru varianta de obţinere a acidului *p*AABMS.

Reteta definitivă pentru obtinerea acizilor *p*AABMS şi *p*AABDS este următoarea: se încarcă în sulfonator 1 070 kg oleum 22% şi se adaugă, la 20°C, în două ore, răcind cu solă, 207 kg *p*AAB corespun-

Tabela 6

VARIANTELE DE OBŢINERE A ACIZILOR *p*AABMS ŞI *p*AABDS ÎNAINTE ŞI DUPĂ SIMPLIFICAREA PROCESULUI TEHNOLOGIC

Varianta de obţinere a acizilor *p*AABMS şi *p*AABDS	Randament			*p*AAB nereacţionat, control cromatografic
	în acid *p*AABMS, %	în acid *p*AABDS, %	global, %	
Obţinerea acidului *p*AABMS înainte de simplificare	67,7	25	92,7	urme nedozabile
Obţinerea acidului *p*AABMS după simplificare	57	30	87	urme nedozabile
Obţinerea acidului *p*AABDS înainte de simplificare	26	58,8	84,8	nu există
Obţinerea acidului *p*AABDS după simplificare	22	62	84	nu există

zînd la 197 kg pAAB 100% (1 kmol.). Se agită o oră la 20°C, apoi se agită 7 ore la 20°C pentru varianta de obținere a acidului pAABMS sau 4 ore la 40°C pentru varianta de obținere a acidului pAABDS.

În concluzie, pe baza studiului sulfonării *p*-amino-azo-benzenului, au fost puse la punct două variante pentru obținerea acizilor pAABMS și pAABDS care îndeplinesc obiectivele propuse. Ele permit desfășurarea procesului tehnologic simplificat, într-un timp minim, lucrînd la temperaturi apropiate de temperatura ordinară, cu consum minim de energie și prezentînd un randament global în ambii acizi în jurul a 90% (87% pentru acidul pAABMS și 84% pentru acidul pAABDS) și un procent minim de pAAB nereacționat.

Diagramele evoluției randamentelor în funcție de temperatură și de timp la operația de agitare după introducerea oleumului 55—56% reprezintă condițiile de lucru pentru obținerea oricărei proporții între cei doi acizi *p*-amino-azo-benzen-sulfonici. Procedeul stabilit în forma finală nu este indicat în literatură.

BIBLIOGRAFIE

1. Tursky J. S., Coloranți azoici, Varșovia, 1950.
2. * * *, Fiat, *1313*, vol. I, p. 19.

LABORATOR

Lefterditva
J.6485/63
D-10039

ANALIZA RAPIDĂ A SILICAȚILOR

V. Bărcănescu și E. Potamian

Ritmul de dezvoltare a industriei din țara noastră impune cercetarea și aplicarea unor metode de analiză din ce în ce mai perfecționate și realizarea unor analize cît mai rapide, atît cu mijloace instrumentale cît și cu mijloacele obișnuite, existente în laboratoarele analitice.

Se știe că analizele de silicați au necesitat întotdeauna mult timp de lucru. În ultimul timp au fost publicate unele metode analitice pentru dozări rapide de silicați [1, 2, 3].

Principial, în dozările rapide de silicați se urmărește scurtarea timpului de analiză, atît prin evitarea metodei de insolubilizare clasică a silicei, cît și prin înlocuirea vechilor metode de dozare a Fe, Al, Ca, Mg prin metode volumetrice rapide. În cazul fierului, metoda volumetrică este indicată, datorită preciziei, în toate cazurile cînd se întîlnește un conținut mai mare de Fe_2O_3; în cazul unui conținut redus, este indicată metoda colorimetrică.

Pentru dozarea elementelor alcaline, rapiditatea maximă poate fi atinsă pe calea fotometriei de flacără; ca metodă chimică procedeul Babko pentru dozarea sumei și procedeul cu tetrafenil-bor (Kalignost) pentru dozarea potasiului sînt azi recunoscute ca cele mai convenabile.

Determinarea silicei prin insolubilizarea clasică duce, în general, la rezultate bune, în măsura respectării riguroase a condițiilor de insolubilizare. Totuși, chiar după repetarea operațiilor de insolubilizare, determinarea colorimetrică a SiO_2 arată încă prezența unor mici cantități de SiO_2 [4], în general neînsemnate în cazul analizelor obișnuite de silicați.

Metodele colorimetrice pentru dozarea SiO_2 sînt recomandabile pentru sensibilitatea lor, dar nu se aplică uzual pentru conținut mare de SiO_2. Metodele volumetrice sînt, în general, mai puțin recomandate [5, 6].

Tendința cercetărilor în domeniul determinărilor SiO_2 a mers pe linia găsirii unor metode de insolubilizare rapidă; pe lîngă rapiditate, aceste metode prezintă avantajul de a nu necesita etaloane. Erorile mai mari pe care le dau aceste metode gravimetrice se datoresc temperaturilor insuficiente de calcinare, cunoscîndu-se necesitatea întrebuințării cuptoarelor cu temperaturi peste 1 000°C.

Insolubilizarea rapidă a SiO_2 se poate face cu deshidratanți acizi [7, 8], cu agenți de coagulare [9] sau cu reactivi cu formare de compuși complecși, cum sînt molibdatul de amoniu, oxichinolina [10] etc. Sînt cunoscute metodele de insolubilizare rapidă cu gelatină [11, 12] sau glicerină [13].

Prezenta lucrare propune pentru prima oară ca agent de coagulare amidonul solubil, substanță ușor accesibilă la puritate corespunzătoare.

Dozarea complexometrică în cazul fierului [14, 15] aduce, pentru aceeași precizie, avantajul unei simplificări a operațiilor de dozare, față de metoda Reinhardt. Conform datelor din literatură și experienței dobîndite s-a ajuns la concluzia renunțării la mediul acetic, deoarece trecerea de la complexul acetic la cel cu EDTA este prea lentă. Valorile optime ale *p*H sînt între 1,4 și 2, vizibil în cursul operațiilor prin însăși variația culorii complexului Fe — acid sulfosalicilic.

Dozarea complexometrică a aluminiului [15, 16, 17, 18, 19] este, în general, greoaie, observarea corectă a punctului de viraj este adeseori nesigură. Din acest motiv, în lucrările efectuate s-a ajuns la concluzia întrebuințării indicatorului PAN (1-(2-piridil-azo)-2-naftol) [15] împreună cu soluția cupru — EDTA.

Dozările complexometrice în cazul calciului și magneziului [14, 20, 21, 22, 23, 24] sînt mai cunoscute din literatură. Pentru a se ajunge la titrarea complexometrică a Ca, se poate recurge la blocarea Fe și Al cu trietanolamina [23] sau la îndepărtarea acestor elemente prin precipitare omogenă, cu hexametilentetraamină [2] ceea ce duce la o separare fără antrenări prin coprecipitare.

Pentru cazuri speciale în care se urmărește determinarea directă a Ca și Mg, acestea se pot titra complexometric cu cea mai mare rapiditate, evitîndu-se insolubilizarea și separarea silicei.

Principiul metodei

Proba de analizat se dezagregă cu amestec de carbonați, după care printr-o desprindere a topiturii de pe creuzet se trece la insolubilizarea rapidă cu amidon a SiO_2; soluția rămasă poate fi trecută în continuare la determinări.

Separarea Fe, Al, Ti se face prin precipitare omogenă cu hexametilentetraamină. În cazul aplicării metodei la carbonat de Ca și Mg s-a constatat necesitatea unei reprecipitări.

După dizolvarea precipitatului, soluția obținută este întrebuințată pentru determinarea Fe^{3+} și, în continuare, a Al^{3+}. Titanul se determină pe o parte alicotă prin obținerea coloratiei galbene cu H_2O_2.

Titrarea Fe^{3+} se face la *p*H 1,4—2.

Evitîndu-se tamponul acetic, virajul este net, rapid și ireversibil. Pentru stabilirea precisă a punctului final, se alătură un pahar cu o soluție identică, cu exces de complexon. Culoarea violetă obținută în

soluția Fe-acid sulfosalicilic la $pH = 1,4—2$ se datorește complexului de forma (Fe (sulfosalicilic) +. EDTA scoate Fe^{3+} din complexul format, cu virarea culorii spre galben.

În continuare, aluminiul se dozează complexometric după aducerea *p*H la valoarea 3. În soluție, se introduce sistemul indicator Cu—EDTA + PAN, obținîndu-se o colorație roșie datorită complexului CU—PAN. Prin titrare cu soluție EDTA, Al^{3+} se complexează ușor la cald, prima picătură de EDTA scoțînd Cu din complexul Cu—PAN ; soluția se decolorează de la roșu la galben. Virajul este puternic, perfect vizibil. Al^{3+} poate fi titrat în continuare, după fier, datorită stabilității crescînde a complecșilor Cu—PAN < Cu—EDTA < Al—EDTA < Fe—EDTA. Ti și Mn nu influențează.

Soluția obținută după separarea Fe $(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Ti OH)_4$, servește la determinarea complexometrică a Ca și Mg. Calciul se determină pe o parte alicotă, la *p*H 12—13, cu EDTA, în prezența indicatorului murexid, iar Mg reiese din suma Ca + Mg, determinată complexometric prin titrare cu EDTA la $pH=10$, cu indicator eriocrom negru T.

Desfășurarea operațiilor

Materialul de analizat se va împărți, luîndu-se separat trei probe :

A. O probă (2 g) pentru determinarea umidității și a pierderilor de calcinare.

B. O probă (1 g) în capsulă de platină pentru dezagregarea cu HF, dozîndu-se suma Na_2O+K_2O și, în continuare, K_2O, prin metoda cu tetrafenil-bor sau prin altă metodă.

C. O probă (1 g) pentru dezagregarea cu $NaKCO_3$, în creuzet de platină, dozîndu-se : SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, în modul descris în continuare.

D. După dezagregarea probei (1 g) de material cu 6 g $NaKCO_3$, se lasă creuzetul să se răcească, apoi se introduce *în poziție verticală* într-un pahar de 400 ml. În creuzet se toarnă HCl concentrat, acoperindu-se topitura. Se lasă cîteva minute, amestecîndu-se ușor cu o baghetă de sticlă, după care creuzetul — care în exterior nu a fost udat cu HCl — se scoate și, cu ajutorul baghetei, se desprinde topitura prin apăsare. După spălarea creuzetului cu cît mai puțin HCl și apă caldă, se fierbe soluția, pentru dizolvarea părților solubile. Volumul lichidului din pahar este de $\sim$ 25—30 ml. Apoi se evaporă soluția, *pînă aproape de uscarea reziduului.*

Se introduc în pahar 35 ml HCl conc. fierbîndu-se cu agitare cîteva minute, apoi se introduc și 15 ml apă. Se adaugă 30 ml soluție 2% amidon și se agită puternic, timp de 10 min, menținîndu-se la 80—90°C. Se filtrează imediat. printr-un filtru cu bandă albă, spălîndu-se precipitatul cu apă conținînd puțin amidon, apoi cu apă distilată fiartă. Se arde precipitatul de SiO_2 ; apoi, după aducerea la constant — în cazul necesității unei precizii mai mari — se determină puritatea SiO_2 cu $HF+H_2SO_4$.

Determinarea Fe și Al

Filtratul de la separarea silicei se aduce într-un balon cotat de 250 ml. Se iau din balon părți alicote a cîte 100 ml și se aduc în două pahare a 250 ml. Se adaugă în fiecare pahar soluție NaOH 20%, pînă cînd precipitatul care începe să se formeze se dizolvă mai greu.

Se adaugă 15—20 ml soluție 10% hexametilentetraamină. Se agită și se încălzește la fierbere. Apoi se filtrează prin filtru cu bandă albă, într-un balon cotat de 250 ml. Filtrarea se face tot timpul la cald, pentru a se evita înfundarea filtrului. Se spală filtrul cu apă cu puțină urotropină iar soluția din balonul cotat se întrebuințează pentru determinarea Ca și Mg.

Precipitatul de $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ și $Ti(OH)_4$ de pe filtru se dizolvă în soluția HCl 1 : 1, soluția prinzîndu-se într-un balon cotat de 200 ml. Din acest balon se iau probe de cîte 50 ml, în două pahare a 250 ml. În fiecare pahar se introduc 2 ml soluție de acid sulfosalicilic 1%. În cazul cînd soluția nu are o colorație violet intens (*p*H diferit de 2) se aduce la $pH = 2$ prin picurarea a cîtorva picături de soluție NaOH. O cantitate prea mare de NaOH duce la apariția unui precipitat care nu se mai dizolvă decît cu mare greutate, lucru care trebuie evitat.

Soluția se titrează cu soluție complexon III (EDTA) pînă la colorație galben-deschis, invariabilă. 1 ml soluție EDTA *M/20* corespunde la 0,0039 g Fe_2O_3.

În soluția galbenă obținută la titrarea Fe_2O_3 se introduc cinci picături soluție albastru de brom-fenol 0,1% în alcool. Apoi se introduce soluție 10% acetat de amoniu, pînă cînd culoarea soluției trece în albastru, și apoi 5 ml acid acetic conc., ajungîndu-se astfel la $pH = 3$. Se fierbe, se adaugă patru picături soluție Cu—EDTA și 10 picături soluție PAN (0,1 g PAN la 100 ml alcool etilic), pînă la colorație roșie. Se titrează cu complexon III, *M/20*, pînă la colorație galbenă, persistentă la fierbere timp de 1—2 min. 1 ml soluție EDTA *M/20* corespunde la 0,002549 g Al_2O_3.

Prepararea soluției Cu—EDTA

Se pregătește o soluție de 12,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/1. Se iau 20 ml din această soluție într-o capsulă de porțelan și se tratează cu soluție NH_4OH 10—15%, pînă la $pH = 8$.

Paralel se pregătește un indicator format din 0,5 g murexid + 50 g K_2SO_4 din care se pune o mică cantitate în capsulă. Soluția se colorează în galben.

Tabela 1

REZULTATE OBȚINUTE

Proba I	SiO_2 determinat prin metoda II				Reziduuri după îndepărtarea SiO_2 cu HF VII
	clasică % III	cu gelatină, % IV	cu glicerină, % V	cu amidon, % VI	
Material refractar (piese izolație) 1	54,31	55,08	54,80	54,85 54,80	prin metoda clasică 2 maximum 17%
	54,45	54 09	54,70	54,70	prin metoda rapidă 3 maximum 6%
Argila A	50,55 50 80 51,19	50,47 51,60	50,03	50,68 51,24 50,47 50,65 50,55 50,55	prin metoda clasică 4 maximum 1,2% prin metoda rapidă 5 maximum 0,8%
Șamotă 4	48,91	—	—	48,41	—

Se titrează soluția din capsulă cu soluție EDTA *M*/20, pînă la virarea culorii în violet. Produsul rezultat se amestecă cu un volum mai mare de soluție $CuSO_4$ cu complexon *M*/20, în proporțiile determinate prin titrare, fără să se mai adauge indicator murexid.

Tabela 2

Proba I	Fe_2O_3 determinat prin metoda		Al_2O_3 determinat prin metoda	
	clasică, % III	complexometrică, % IV	clasică, % III	complexometrică, % IV
Caolin H_3	2,48	2,34	33,47	32,79
Caolin Harghita	1,04	1,13	34,64	34,45
Silicat	6,65	6, 5*	18,00	17,38*
Argilă B	6,65	6,95**	18,00	17,67**
		6,35**		17,80**
		6.11***		
Argilă A	6,44	6,83	16,91	16,77
Dolomit	0,27	0,27	1,16	1,06
Șamotă 1	3,48	3,17	32,84	32,41
Șamotă 2	1,62	1,62	38,95	38,52
Șamotă 3	1,62	1,62	38,95	38,74
Șamotă 4	1,04	1,13	34,64	34,45

Notă :

* Rezultatele obținute după insolubilizarea silicei cu glicerină.

** Rezultatele obținute după insolubilizarea silicei cu amidon.

*** Rezultatele obținute după insolubilizarea silicei după metoda clasică.

Determinarea Ca și Mg

Soluția prinsă în balonul cotat de 250 ml rezultată la determinarea Al și Fe servește la dozarea Ca și Mg.

Se iau două probe a cîte 50 ml soluție care se trec în două capsule de porțelan, aducîndu-se, sub agitare la *p*H 12—13, cu o soluție de NaOH 20%. Se adaugă ca indicator 0,10 g murexid (o p. murexid + +99 p. NaCl) se agită și se titrează cu o soluție *M*/20 EDTA pînă la virarea de la roșu la violet pur (dispariția reflexelor roșii). 1 ml complexon EDTA *M*/20 corespunde la 0,0028 g CaO.

În două părți alicote (2 × 50 ml) trecute din balonul cotat în două pahare de laborator se introduce soluție tampon pînă ce se ajunge la *p*H = 10. (Soluția tampon : 54 g NH_4Cl, 200 ml apă, 300 ml soluție NH_4OH 25% se aduc la 1 000 ml). Se agită și se încălzește soluția la 60°C. Apoi se introduc 0,10 g indicator eriocrom negru T (o p. negru eriocrom + + 99 p.NaCl), se agită și se titrează cu soluție ETDA *M*/20, pînă la viraj albastru fără reflexe roz.

Se titrează atît CaO cît și MgO. Din volumul de EDTA întrebuințat se va scădea volumul necesar titrării CaO. 1 ml EDTA *M*/20 corespunde la 0,00216 g MgO.

Dozarea directă a Ca și Mg

După dezagregarea probei, topitura obținută se tratează cu apă caldă, sfărîmîndu-se cu grijă bucățile. Se filtrează, spălîndu-se cu apă caldă, precipitatul de pe filtru, care apoi se dizolvă în HCl 1 : 1, la cald, prinzîndu-se soluția obținută într-un balon cotat de 250 ml. Din balonul cotat se iau probe de cîte 50 ml, pentru determinarea CaO și CaO + MgO.

Conținutul de CaO se determină prin titrare cu EDTA față de murexid, după blocarea Fe^{3+} + Al^{3+} cu trietanolamină [26], iar suma CaO+MgO se determină prin titrare cu EDTA față de negru eriocrom T, după îndepărtarea Fe, Al și Ti cu hexametilentetraamină, întrucît prezența trietanolaminei ar împiedica virajul în cazul eriocromului.

Tabela 3

Proba I	CaO determinat prin metoda		MgO determinat prin metoda	
	clasică, % III	complexometrică, % IV	clasică, % III	complexometrică, % IV
Caolin	0,25	0,30 0,35	0,48	0,56 0,56
Caolin spălat	0,60	0,65 0,66	0,16	0,23 0,23
Argilă 1165	4,90	5,05 —	2,80	2,29 —
Argilă 1165	4,90	5,00 5,22	2,80	2,93 2,13
Argilă 1710	2,89	3,03 2,93	1,40	1,27 —
Argilă 1710	2,89	3,15 3,14	1,40	1,20 1,40

Concluzii

Din rezultatele obținute în numeroasele analize de silicați reiese concluzia că metoda rapidă de analiză a silicaților trebuie luată în considerație pentru înlocuirea vechilor norme de analiză. Metoda propusă oferă o precizie corespunzătoare cerințelor laboratoarelor, atît datorită posibilităților de observare corectă a virajelor, cît și datorită faptului că soluția de complexon III este perfect stabilă în timp. Aplicarea metod i rapide înseamnă scurtarea timpului analizei de silicați de la ~ 40 ore la ~ 10 ore de lucru pentru analize separate și de la 15 ore la ~ 4 ore pentru analize de serie.

Reactivii necesari aplicării metodei sînt în prezent accesibili laboratoarelor. Complexonul III se produce și în țara noastră la Cluj, iar negrul eriocrom T și murexidul sînt de mult cunoscute chimiștilor analiști. Singurul reactiv mai puțin întrebuințat este PAN, dar și acesta există în diferite laboratoare și poate fi oricînd procurat.

În analizele executate pentru verificarea amănunțită a lucrării s-a întrebuințat soluție complexon III de concentrație *M*/20. Pentru mărirea preciziei, în unele cazuri se poate întrebuința și o concentrație de *M*/50.

Printre avantajele metodei propuse se poate considera înlăturarea precipitării $Al(OH)_3$ cu amoniac, care provoacă pierderi și evitarea calcinării Al_2O_3.

Metoda prezintă și unele dezavantaje care în viitor vor putea fi eliminate. Astfel :

a) Nu s-a putut evita necesitatea calcinării în cazul SiO_2, care cere o temperatură de peste 1 000°C.

b) Nu s-a putut ajunge la obținerea unei purități suficiente a precipitatului de acid silicic, pentru a se înlătură necesitatea determinării purității cu HF. Considerăm că afirmația că acest lucru este posibil în toate cazurile de analiză de silicați naturali sau artificiali este eronată. Prin metodele descrise nu se pot evita antrenările de impurități în silice.

c) Deși virajul este clar și ușor de observat, schimbarea unor nuanțe necesită oarecare experiență.

Considerăm că posibilitatea dozării directe a Ca și Mg este uneori necesară, rapiditatea obținută fiind maximă ; în viitor vor trebui căutate posibilități de titrare a sumei CaO + MgO fără a fi necesară separarea hidroxizilor de Al, Fe și Ti cu hexametilentetraamină.

În cercetările efectuate, blocarea cu trietanolamină a avut o influență negativă asupra virajului, în titrarea Ca + Mg, chiar în prezența cianurii de potasiu. Avînd în vedere posibilitățile metodelor analitice moderne, este absolut necesar ca în toate laboratoarele să se renunțe la metodele învechite.

BIBLIOGRAFIE

1. Riley J. P., Analiza rapidă a silicaților în roci și minerale, Anal. Chim. Acta, 5, 1958, nr. 11, p. 413—428.
2. Liteanu C., Metode rapide de analiză. Nota I : Analiza silicaților, Comunicare la prima consfătuire a chimiștilor analiști, București 1958.

3. Sajö L., Analiza rapidă a silicaţilor naturali şi artificiali. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. Budapest, 1955, nr. 6, p. 233—241. F.Z., 153, 2, 128, 1956.
4. Mitzouko I., Determinarea purităţii siliciului elementar. Japan Analyst, 2, (5), p. 443—445, 1953.
5. Maxwell J. M. R., Metoda volumetrică pentru determinarea silicei în sticlă, nisip, silicaţi, J. Soc. Glass Technology, *40*, 509 T—512 T, 1957.
6. Louvrier J., Voinovitch J. A., Asupra dozării volumetrice a silicei. L'ind. céramique, *50*, iul.-aug., p. 243—247, 1959.
7. Borodiţkaia R., Keramica i stekla, nr. 8 p. 362, 1934.
8. Liteanu C., Rusu Gh., Strusievici C., O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 din silicaţi. Studii şi cercetări chim., Acad. R.P.R., Tom III, nr. 1—2, ian.-iun., 1955.
9. Nossonova S. D.. Scurte comunicări. Lab. uzinei, 9, 1959, p. 22.
10. Benett H., Determinarea gravimetrică a silicei, J. Soc. Glass Technology, *43* (210), 59—61 T, 1959.
11. Voinovitch I. A., Metode noi pentru analiza silicaţilor, Chimie analytique, *39* (12), p. 454—460, 1957.
12. Voinovitch I. A., Analiza silicei în silicaţi. Chimie analytique, *40* (9), sept., p. 332—339, 1958.
13. Liteanu C., Rusu Gh., Strusievici C., O nouă metodă de dozare rapidă a SiO_2 prin insolubilizare cu glicerină. Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Tom. III, nr. 1—2, ian.—iun., 1955.
14. Pribil R., Complexonii în chimia analitică, Edit. tehnică, 1961, trad. din l. cehă.
15. Radmacher W., Schmitz W., Determinarea complexometrică a Fe şi Al, Brennstoffchemie, nr. 5, *40*, p. 161—164, 1959.
16. Voinovitch I. A., Dozarea Al cu complexon III, Bull. de la Soc. franç. de céramique, *41*, (oct.—dec.), p. 78—79, 1958.
17. Nechaeva E. A., Lapidus E. S., Dozarea complexometrică a sumei Ti + Al în argile şi şamote, Zavod. lab., *25*, nr. 5 (mai), 1959, p. 544—545.
18. Ciulkov J.. Determinarea trilonometrică a aluminiului. Lab. uzinei, nr. 4, 1960, p. 20—21.
19. Schwartzenbach G., Titrarea complexometrică II. Stuttgart, 1956, p. 83.
20. Otterbein H., O metodă ameliorată pentru determinarea Ca şi Mg, Zement, Kalk, Gips, 1957, nr. 2, p. 57—60.
21. Mihălcescu M., O metodă rapidă pentru determinarea Ca şi Mg, Rev. Chim., nr. 9, 1957.
22. Iatîmirski I., Întrebuinţarea complexonilor în chimia analitică, Zavod. lab., 1957, nr. 12, p. 1149—1157.
23. Krasnobschy D. B., Eseciko A. M., Voltinkova Z. P., Determinarea complexometrică a oxizilor de Ca şi Mg în sticlă. Keramika i stekla, nr. 4, 1959, p. 22—25.
24. Riva B., Determinarea cantitativă a ionilor Ca, Mg şi SO_4. Annali di chimica, *48*, fasc. 11, 1958, nr. 11.
25. Benett H., Hewley W. I., Eardley R. P., Analiza rapidă a unor silicaţi, Trans. of the British Ceramic Soc., ian., vol. *57*, 1958, nr. 1, p. 1—28.
26. Zugrăvescu P., Determinarea Ca şi Mg în prezenţa sesquioxizilor în extracte de sol., Rev. Chim., nr. 2, 1961, p. 86—88.

PROTECŢIA MUNCII

TEHNICA SECURITĂŢII ÎN LABORATOARE

Ing. I. Vidu

Multitudinea şi diversitatea formelor muncii de laborator şi varietatea posibilităţilor pe care le oferă diferitele sectoare de activitate în acest domeniu constituie tot atîtea probleme de rezolvat. Pentru unul şi acelaşi laborator chiar este greu, dacă nu imposibil, să se prevadă toate situaţiile ce se pot ivi; se lucrează cu substanţe toxice sau foarte toxice — unele dintre ele evident toxice, dar a căror acţiune toxică nu a fost încă studiată — cu substanţe inflamabile sau explozive sau, în sfîrşit, cu substanţe deosebit de reactante.

Toate lucrările de laborator trebuie efectuate, de aceea, cu o deosebită atenţie şi precauţie. Nimic nu trebuie lăsat la voia întîmplării.

Nu trebuie să se păşească la executarea lucrărilor decît după aprofundarea literaturii de specialitate în problemă şi după ce s-au cules toate datele necesare stabilirii condiţiilor sigure de muncă, pentru toate substanţele cu care se lucrează, pentru produşii intermediari şi finiţi care rezultă, precum şi pentru instalaţiile şi utilajele electrice şi mecanice care se utilizează. Experienţele chimice trebuie efectuate respectîndu-se strict indicaţiile tratatelor de specialitate, în ceea ce priveşte cantităţile, concentraţiile de substanţe, vasele şi aparatajul. Cunoaşterea insuficientă a aparaturii, a acţiunii substanţelor care se iau în lucru şi a produşilor intermediari şi finiţi care rezultă poate provoca accidente. De asemenea, nu se va utiliza în executarea lucrărilor aparataj disproporţionat. În perioada orientativă trebuie să se lucreze cu cantităţi mici de substanţe şi în concentraţii minime.

Cel mai mic dubiu asupra desfăşurării reacţiei şi a pericolelor existente în diversele faze trebuie să determine o documentare în plus şi solicitarea ajutorul tehnic al celor mai experimentaţi în munca de laborator. În acest sens, trebuie supravegheată îndeaproape munca tinerilor.

Nu trebuie să se permită tehnicienilor şi laboranţilor să lucreze fără indicarea precisă a ceea ce au de făcut şi fără să fi fost lămuriţi în ceea ce priveşti pericolul de accidente. Ei trebuie îndrumaţi practic cum să lucreze şi cum să procedeze în caz de accident, pentru a se face faţă oricărei situaţii neprevăzute, grabnic, corect şi sigur. Este de cea mai mare importanţă instructajul general introductiv şi instructajul pe locul de muncă, astfel încît condiţiile de lucru să fie perfect cunoscute. Nimeni nu trebuie să subaprecieze pericolele muncii de laborator.

Paralel cu aceasta trebuie folosite în permanenţă dispozitivele pentru securitate existente, începînd cu cîrpele pentru protecţia mîinilor în timpul manipulării tubului de sticlă şi pînă la cele mai perfecţionate sisteme de aerisire locală. Protecţia ochilor şi a feţei este, în laboratoare, o obligaţie permanentă.

Nu se va lucra cu substanţe toxice volatile sau gazoase decît în nişe ; efectuarea reacţiilor din care se degajează gaze vătămătoare pe masă deschisă, în laborator, în afara nişei şi lucrul cu substanţe inflamabile fără a avea la îndemînă un stingător nu sînt indicate.

Întrucît un accidentat are nevoie imediat de ajutor, nu trebuie să se lucreze niciodată de unul singur. Totdeauna trebuie să se găsească în apropiere o a doua persoană care să fie informată asupra lucrării ce se execută.

De regulă, o reacţie care nu poate fi stăpînită se anunţă prin anumite semne ; temperatura se urcă brusc, depăşind prevederile, uneori apare fum sau ceaţă ; se poate produce o agitare anormală a masei de reacţie, poate plesni un balon, apare un nivel mare în condensator sau se aude un zgomot neobişnuit. În acest caz operatorul trebuie să se pună în siguranţă ; de la distanţa care îi conferă această siguranţă el trebuie să examineze situaţia şi să ia măsuri în consecinţă, anunţînd, dacă este cazul, pe ceilalţi operatori asupra pericolului existent.

Organizarea locului de muncă este, de asemenea, o problemă esenţială. Se va descongestiona în permanenţă masa de lucru şi în general laboratorul. Respectarea condiţiilor de igienă şi de curăţenie se impune cu stricteţe.

În ceea ce priveşte utilizarea substanţelor inflamabile, atît de curentă în laboratoare, nu trebuie să se depoziteze în laboratoare cantităţi mai mari decît cele necesare pentru o zi de lucru. Păstrarea substanţelor inflamabile în baloane sau recipiente de sticlă este extrem de periculoasă. Buteliile se sparg uşor fie din pricina manipulării neglijente, fie în caz de incendiu şi ele pot lua foc de la orice sursă de căldură suficient de mare. Nu se va lucra cu substanţe inflamabile la foc deschis şi nu se vor păstra lichide inflamabile în frigidere electrice decît în cazul în care frigiderul este prevăzut cu conductoare de construcţie specială, care împiedică formarea de scîntei cînd operează termostatul, cînd se aprinde lumina în interior sau cînd se închide uşa. Nu se vor arunca în chiuvete lichide inflamabile nemiscibile cu apa.

În ceea ce priveşte aparatura electrică, trebuie respectate cu stricteţe măsurile de electrosecuritate. Nu trebuie să se intervină sub nici o formă în instalaţiile de forţă şi lumină şi nu trebuie să se facă nici un fel de improvizaţii la instalaţiile din laboratoare. În toate cazurile trebuie să se apeleze la personal calificat de la atelierul electric, singurul în măsură să execute astfel de lucrări. Se va asigura legarea la pămînt a tuturor aparatelor mobile acţionate electric. Motoarele vor fi protejate sau capsulate cu carcase metalice legate, obligatoriu, la pămînt.

În legătură cu manipularea aparatelor sub presiune redusă, sînt posibile trei feluri de accidente : spargeri cauzate de presiunea exterioară, fierberea violentă şi intoxicarea cu mercur.

Prin operare îngrijită şi atentă şi prin proiectarea judicioasă a aparaturii, se pot evita spargerile. Operaţiile se vor executa numai în instalaţii complete, prevăzute cu toate accesoriile. Întreaga aparatură trebuie să fie lipsită de crăpături sau zgîrieturi şi toate dispozitivele de închidere trebuie să aibă grosimea uniformă şi să fie perfect detensionate. Unghiurile ascuţite trebuie evitate. La lucrul cu cantităţi mai mari se vor utiliza paravane de sticlă armate cu sîrmă şi se va purta o mască de protecţie a feţei.

Fierberea violentă în timpul distilării sub vid formează în aparat tensiuni periculoase, care pot provoca spargerea aparatului sau aruncarea materialului în altă parte a acestuia. În acest caz, introducerea în lichidul în fierbere violentă a unui curent slab de azot uscat linişteşte fierberea. Acelaşi efect îl are şi manipularea îngrijită şi înceată a dopurilor dintr-un circuit sub vid. Pentru reglarea distilării sub vid, utilizarea capilarelor nu are nici o valoare.

Întrucît componentele majorităţii sistemelor cu vid utilizează mercurul, trebuie evitată cu desăvîrşire împrăştierea mercurului şi inhalarea vaporilor de mercur. Nu se va lucra decît pe mese avînd suprafaţa netedă şi marginile îndoite în sus.

Toate vasele cu mercur vor fi sprijinite în mod sigur. Recipientele cu mercur nu vor fi umplute peste nivelul unei treimi din capacitatea lor totală. Împrăştierea mercurului în picături mici, fine, prezintă un pericol deosebit.

După strîngerea cu cea mai mare grijă a mercurului împrăştiat se pulverizează cu floare de sulf, care îmbracă suprafaţa particulelor de mercur şi reduce astfel concentraţia de vapori de mercur din atmosfera de lucru a laboratorului.

La spălarea mercurului trebuie împiedicate pierderile. Se va observa să nu se adune mercurul în sifoanele de scurgere ale chiuvetelor, de unde, prin evaporare, ajunge în atmosfera de lucru din laborator.

Manipularea utilajului sub presiune trebuie efectuată cu grijă. Buteliile utilizate în laborator trebuie să fie ancorate. Ele nu trebuie supuse la şocuri, prin batere cu ciocanul sau prin manipulare brutală. Asamblarea ventilului la racordul filetat constituie punctul cel mai slab al sistemului. Prin şoc, ventilul se detaşează şi se eliberează gazul din interior, care proiectează tubul ca o rachetă, zdrobind totul în cale. Toate recipientele în care se lucrează sub presiune trebuie să fie prevăzute cu ventil de siguranţă şi cu manometru.

La trecerea gazelor comprimate din butelii în aparate trebuie intercalat între butelie şi aparat un reductor de presiune, cu manometre la intrare şi la ieşire.

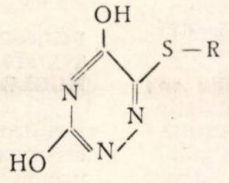
Operatorul trebuie să fie sigur de identitatea gazului pe care îl întrebuinţează. Nu se vor schimba în nici un caz reductoarele de presiune de la agregatul unui gaz la altul. Folosirea unui reductor contaminat cu alt gaz poate pricinui o reacţie violentă. La tuburile cu oxigen nu se va umbla cu grăsimi sau uleiuri.

Cînd un tub se găseşte într-un loc de incendiu, supapa de siguranţă se rupe şi gazul iese afară. Dacă în tub se află un gaz inflamabil nu se va încerca stingerea flăcării de la robinet, ci se va lăsa să ardă gazul pînă se termină, protejînd tot timpul suprafaţa tubului de căldura flăcărilor prin răcire cu apă în ploaie fină.

În concluzie, trebuie subliniat următorul factor deosebit de important pentru munca în laboratoare : pericolul cunoscut poate şi trebuie să fie evitat ; periculos în adevăratul înţeles al cuvîntului este numai pericolul necunoscut. Cunoaşterea perfectă a pericolelor, prevenirea lor şi înlăturarea oricăror surprize constituie de fapt esenţialul în munca din laboratoare.

C. Cristescu, T. Panaitescu: **Substanţe cu eventuală acţiune citostatică.** Nota III. **Derivaţi din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazinei (6-Azauracil).**

Continuarea cercetărilor din seria 3,5-dihidroxi-1,2,4-triazine *'** a condus la obţinerea în poziţia 6 a unor derivaţi de tipul :

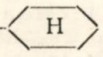


Compuşii au fost obţinuţi prin reacţia dintre 3,5-dihidroxi-6-mercapto-1,2,4-triazina sare disodică*** cu derivaţi halogenaţi în mediu apos sau hidro-alcoolic. În tabela de mai jos se dau constantele fizice şi analizele produşilor obţinuţi.

Substanţele sînt în curs de experimentare farmacodinamică.

Lucrarea a fost executată la Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti.

* C. Cristescu şi J. Marcus, Rev. Chim. *11*, 1960, p. 420.
** C. Cristescu şi J. Marcus, Rev. Chim. *11*, 1960, p. 533.
*** C. Cristescu şi J. Marcus, Die Pharmazie *16*, 1961, p. 135–137.

R	p. t., °C	Calculat		Găsit	
		N, %	S, %	N, %	S, %
— CH_3	269—270	26,40	20,4	26,60	20,1
— $CH_2 \cdot CH_3$	254—255	24,27	18,52	24,40	18,40
— $CH_2\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	214—215	20,89	15,94	21,00	16,10
— $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	208—210	18,33	13,99	18,24	13,91
— $CH_2 \cdot COOH$	230—232	20,68	15,78	21,2	15,96
— 	272—274	18,48	14,10	18,20	14,20
— CH_2 —	213—214	17,86	13,63	18,00	13,47

DOCUMENTARE

În dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarăşii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Chimie anorganică

COMPUŞI METALICI CU PROPRIETĂŢI MAGNETICE SPECIALE

În general, magnetismul materialelor magnetice scade progresiv pe măsura ridicării temperaturii şi peste o anumită temperatură (771°C pentru fier) dispare complet. Noul produs pe bază de antimoniu, mangan şi crom devine magnetic numai dacă temperatura depăşeşte o anumită valoare. Sub această valoare compusul nu este atras de magneţi. Prin modificarea în măsură redusă a proporţiei componenţilor, nivelul de activare poate fi reglat într-un interval de cîteva sute de grade.

Schimbarea care intervine cînd temperatura scade sub punctul de tranziţie este o deplasare bruscă a stării feromagnetice în stare antiferomagnetică, fenomen denumit „inversiune de schimb". La temperaturi mai scăzute decît temperatura de tranziţie, interacţiunile de schimb între electroni provoacă o aliniere a momentelor magnetice ale atomilor de mangan (normal feromagnetic). astfel încît anulează şi suprimă forţele magnetice. Această schimbare este însoţită de o micşorare cu 0,2% a dimensiunilor. Se pare că există o distanţă interatomică critică la care se produce tranziţia.

Pe măsură ce temperatura se ridică peste punctul de tranziţie, materialele au o comportare feromag-

netică normală, magnetismul scade şi dispare în punctul Curie (250°C) pentru compoziţiile a căror temperatură de tranziţie este de ordinul temperaturii ambiante.

Se prevăd numeroase aplicaţii în domeniul aparatelor de control al acestor compuşi cu proprietăţi magnetice speciale.

011—1—043

OBŢINEREA CLORITULUI DE SODIU Cloritul de sodiu se obţine într-o instalaţie industrială construită într-o măsură foarte mare din sticlă, materiale plastice, materiale ceramice, oţel anticorosiv şi titan. Procesul tehnologic este util la obţinerea concomitentă a cloritului şi a hipocloritului de sodiu.

O soluţie de clorat şi de clorură de sodiu este supusă electrolizei. O parte a clorurii se transformă în clorat şi se pune în libertate hidrogen. Soluţia îmbogăţită în clorat de sodiu se tratează cu acid clorhidric, iar amestecul de bioxid de clor şi clor rezultat se elimină din lichid cu ajutorul unui curent de aer. Din acest amestec gazos bioxidul de clor este absorbit selectiv în apă, iar clorul trece mai departe spre instalaţia de hipoclorit. Bioxidul de clor absorbit este eliminat din nou din soluţie cu ajutorul unui curent de aer şi introdus într-un vas de reacţie în care este transformat în clorit de sodiu cu ajutorul hidroxidului de sodiu şi al apei oxigenate. Soluţia apoasă de clorit de sodiu se transformă în produs anhidru, trecînd printr-un atomizor.

Clorul, rezultat ca produs secundar la descompunerea acidă a cloratului, este absorbit într-o soluţie diluată de hidroxid de sodiu, rezultînd hipoclorit de sodiu, cu un conţinut de 14—15% clor activ.

011—1—044

FOLOSIREA IZOTOPILOR OXIGENULUI Se cunosc şase izotopi ai oxigenului, trei izotopi stabili care se găsesc în oxigenul natural şi trei izotopi radioactivi arfificiali obţinuţi prin bombardarea atomului de azot cu protoni (^{14}O), cu deuteroni (^{15}O) sau a atomilor de fluor cu neutroni (^{19}O). Perioadele de înjumătăţire şi proporţiile izotopilor în oxigenul natural sînt redate în tabela de mai jos.

Greutate atomică	Izotopii oxigenului %	$\tau^1/_2$ (s)
14	0	76
15	0	118
16	99 759	—
17	0,037	—
18	0,204	—
19	0	29

Stabilitatea prea redusă a izotopilor 14, 15 şi 19 nu permite folosirea lor pentru elucidarea mecanismelor de reacţie. În consecinţă, nu pot fi utilizate metodele comode de determinare a radioactivităţii şi este necesară mărirea proporţiei de izotopi 17 şi 18 pentru a putea determina concentraţia lor prin spectroscopie de masă. Îmbogăţirea în aceşti izotopi se realizează prin distilarea apei, ceea ce cere cîteva coloane de distilare, fiecare cu mai multe sute de talere. Operaţia necesită cîteva luni înainte de a se atinge echilibrul termic, costurile de energie fiind ridicate. Apa cu conţinut de 90% ^{18}O costă ~ 6 000 lei gramul şi apa cu conţinut de 3% ^{17}O are acelaşi preţ. În general, este însă suficient de a folosi pentru reacţii în chimia organică concentraţii de 1—2% ^{18}O. Analiza izotopilor se face cu spectroscopul de masă a cărui precizie este mai mare decît a contoarelor de particule radioactive. Izotopul ^{17}O este considerat drept atomul de oxigen care va permite să se obţină cele mai preţioase informaţii în domeniul mecanismelor de reacţie.

011—1—045

FOLOSIREA SĂRURILOR TOPITE ÎN TEHNOLOGIA NUCLEARĂ A fost cercetată problema utilizării amestecurilor de săruri pentru prelucrarea şi valorificarea combustibilului nuclear epuizat, pentru separarea produselor de fisiune şi pentru obţinerea uraniului.

O metodă adecvată de prelucrare a combustibilului epuizat, care constă într-un aliaj de uraniu-zirconiu, a fost elaborată într-o staţie-pilot, folosind un amestec topit de fluorură de sodiu şi tetrafluorură de zirconiu, la temperatura de 540°C. Produsul de reacţie, care conţine tetrafluorură de uraniu, se fluorurează mai departe, fie direct cu fluor gazos, fie cu halogenură de fluor, pentru obţinerea hexafluorurii de uraniu care se eliberează sub formă de vapori. Hexafluorura de uraniu se purifică apoi cu ajutorul compusului complex UF_6 3NaF. Topitura rămasă conţine toate celelalte produse de fisiune.

Se ştie că rentabilitatea funcţionării unui reactor depinde într-o mare măsură de temperatura de lucru, care trebuie să asigure 550—650°C. În astfel de condiţii, folosirea apei sau a apei grele ca moderator sau solvent în reactoare omogene este foarte dificilă. Pentru înlocuirea apei a fost încercată într-un reactor o topitură din fluorură de sodiu şi tetrafluorură de zirconiu, în care a fost dizolvată, drept combustibil, sarea dublă UF_4.2NaF, în care uraniul a conţinut 53,4% ^{235}U. Ca reflector şi moderator suplimentar s-au întrebuinţat blocuri turnate de oxid de beriliu. Întreaga topitură a fost recirculată cu ajutorul pompelor. Rezultatul a fost satisfăcător.

S-a încercat înlocuirea metalelor alcaline topite (ca agenţi de transmitere a căldurii) — din cauza riscurilor şi a dificultăţilor de manipulare şi a costului ridicat al acestora — cu săruri topite.

Acest lucru este însă condiţionat, în prealabil, de o secţiune redusă de captare şi o activare moderată a neutronilor. Topiturile de fluorură de litiu şi de beriliu sînt în general adecvate, însă sînt vîscoase, ceea ce constituie un dezavantaj; amestecurile topite de cloruri de staniu şi de zinc au puncte de topire joase, dar sînt corosive. În general, topiturile de săruri au multe dezavantaje, pe lîngă avantajele evidente, şi părerea generală este că acestea vor concura serios cu metalele topite la utilizarea lor ca agenţi de transmitere a căldurii.

011—1—046

Biochimie şi medicamente

MEDICAMENTE ANTITUBERCULOASE

Au fost sintetizaţi o serie de compuşi derivînd de la acidul izonicotinic şi homologi. Cel mai activ s-a dovedit a fi tioamida acidului 2-etil-izonicotinic.

Acest compus, cunoscut întîi sub notaţia 1314 TH, a căpătat denumirea comercială de Trecator (nume generic Ethioniamida).

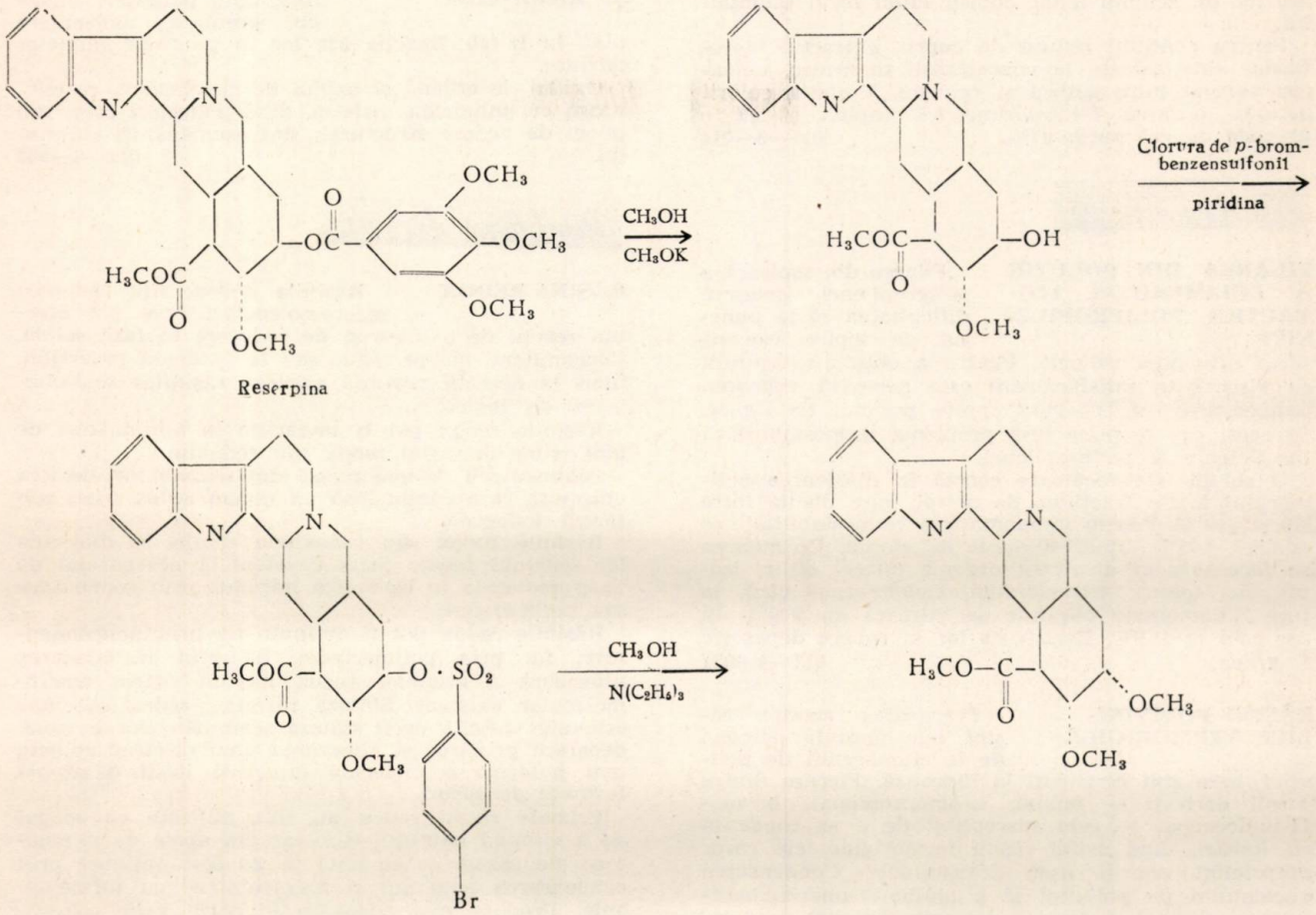
Este folosit în formele de tuberculoză rezistente la tratamentul cu HIN, PAS, Streptomicină.

N. F. Kucerova şi colaboratorii săi au stabilit o metodă de sinteză mai uşor de realizat industrial decît cea stabilită de D. Liberman.

011—5—019

NOI DERIVAȚI AI RESERPINEI

Pe lîngă efectul sedativ, reserpina are un pronunțat efect hipotensiv, de multe ori dăunător. Recent au fost obținuți derivați eterici ai reserpinei care au numai efect sedativ. Dintre produsele obținute, cel mai activ este eterul metilic al metil-18-epireserpatului, care se obține în modul următor :



Reserpina

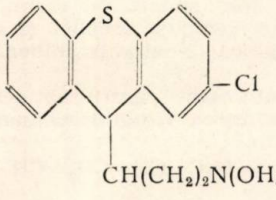
Pe lîngă efectul sedativ, epiesterii reserpinei au un efect de înlăturare a spasmelor fibrilare ale mușchiului cordului.

Este interesant de remarcat că un alt derivat al reserpinei — sirosingopinul (metil-18-(3,5-dimetoxi-4-etoxi-formoil-oxibenzoil-)-reserpatul — are o acțiune hipotensivă fără nici un efect sedativ.

011—5—020

NOI COMPUȘI NEUROSEDATIVI

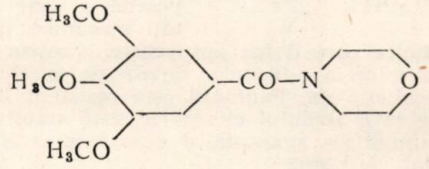
Noul compus tioxantinic, 2-clor-9-(3-dimetilamino-propiliden)-tioxanten, denumit Taractan,



este mai puțin eficace decît clorpromazina ; el prezintă însă avantajul că nu cauzează simptome similare bolii lui Parkinson.

Un alt compus fenotiazinic, fluofenazina, este, din punct de vedere chimic, 4-(3-[(2-trifluormetil)-10-fenotiazonil]-propil-1-piperazino-etanol. Este un produs neurosedativ cu efect antiematic ; la doze zilnice de 1 mg nu produce efecte secundare pronunțate.

Tot un produs neurosedativ este *N*-(3,4,5-tri-metoxi-benzoil)-tetrahidro-1,4-oxazina :



Acest compus conține grupa caracteristică tri-metoxi-benzoilică, prezentă și în reserpină, mescalină și colhicină.

011—5—021

Agrochimie

ANTIGERMINANT PENTRU CARTOFI

Compusul 3,5,5-trimetil-hexanol-1-(nonenol) este un antigerminant eficace pentru cartofi, folosind 0,1 mg/l aer din depozit.

011—6—017

DOZAREA URMELOR DE CUPRU SUB FORMĂ DE DIETILDITIOCARBAMAT DE CUPRU

Metoda constă într-o dozare fotometrică. Soluția apoasă a unei sări de cupru este tratată cu o soluție cloroformică de dietilditiocarbamat de plumb; are loc un schimb ionic, cuprul luînd locul plumbului.

Pentru cantități reduse de cupru, extractul cloroformic este galben, la concentrații puternice, culoarea variind între galben și cenușiu. Variația culorii permite dozarea fotocolorimetrică rapidă și cu o precizie de cel puțin 97%. 011—3—014

Macromolecule

FILAREA DIN SOLUȚIE A POLIMERILOR IZOTACTICI POLIPROPILENICI

Filarea din topitură a polipropilenei prezintă dificultatea că la punctul de topire viscozitatea este prea ridicată. Pentru a obține o topitură cu viscozitate satisfăcătoare este necesară ridicarea temperaturii cu 90—140 C peste punctul de topire. În acest caz se pune însă problema termostabilității insuficiente a polipropilenei.

O soluție satisfăcătoare constă în dizolvarea polimerului într-o fracțiune de petrol, care distilă între 170 și 200°C. Pentru îmbunătățirea termostabilității se adaugă 0,05% dibutil-dilaurat de staniu. Coagularea se face într-un dizolvant organic (alcool etilic, izopropilic, toluen, tetracloretan, ciclohexanol etc.), la rece. Filamentele obținute se etirează cu 500%, în aer cald la 135°C. Rezistența lor la rupere depășește 5 g/den. 011—4—031

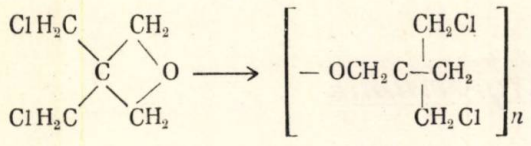
RĂȘINI POLIVINILICE TERMORIGIDE

Prepararea acestor rășini este posibilă pornind de la cloroacetați de polivinil, care sînt rezistenți la hidroliză. Fiecare dintre acești derivați — fenoxi, bromopropionat, bromo-11-undecanoat — este susceptibil de a se condensa cu formol, dînd astfel rășini termorigide, ale căror proprietăți pot fi ușor determinate. Condensarea glicolatului de polivinil și a amino-11-undecanoatului de polivinil cu formol sau acizi bibazici conduce, de asemenea, la rășini polivinilice poliamide termorigide. 011—4—032

SINTEZA MONOMERULUI PENTRU OBȚINEREA MATERIALULUI TERMOPLASTIC „PENTON"

Noul material termoplastic „penton" este un polieter clorurat care posedă o serie de calități mecanice, dielectrice și chimice care îl fac apt pentru construcția aparaturii chimice, a diferitelor detalii de aparatură supuse coroziunii etc. Pentonul este rezistent la acțiunea corosivă a acidului clorhidric, este stabil în condiții de umiditate avansată și rezistă bine la temperaturi pînă la 120°C.

Monomerul pentonului este 3,3-bis-(clormetil)-oxaciclobutanul, care în condițiile polimerizării cationice formează un polieter cristalin cu greutate moleculară mare :



3,3-bis-(clormetil)-oxaciclobutanul este obținut din pentaeritrită, în anumite condiții de temperatură și presiune. Procedeul constă în obținerea 3,3-bis-(clormetil)-oxaciclobutanului, în două faze și la presiune normală. În prima fază se obține monoeterul triclorhidrinei pentaeritritei (randament 75%), iar în faza a doua produsul finit (randament 73%). 011—4—033

POLIESTERI DIN COMPUȘI EPOXIDICI ȘI ANHIDRIDE

Monoanhidridele reacționează cu compușii epoxidici, dînd poliesteri liniari cu greutate moleculară pînă la 18 400. Reacția are loc în prezența aminelor terțiare.

Oxidul de etilenă și oxidul de ciclohexenă reacționează cu anhidrida maleică, dînd poliesteri care, din punct de vedere structural, sînt asemănători stirenului. 011—4—034

Probleme diverse

RĂȘINI REDOX

Răşinile redox sînt compuşi macromoleculari care pot efectua reacții de oxidare și de reducere în fază solidă. Concomitent, ele se reduc sau se oxidează reversibil, fiind în această privință analoge rășinilor schimbătoare de ioni.

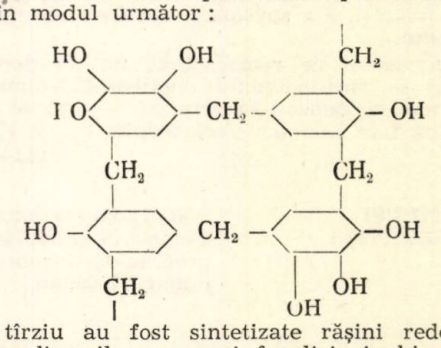
Răşinile redox pot fi împărțite în schimbători de ioni redox și răşini redox sau redoxite.

Schimbătorii de ioni redox sînt schimbători de ioni obișnuiți, care conțin însă un sistem redox legat sub formă ionogenă.

Răşinile redox sau redoxitele conțin în molecula lor sistemul redox, legat covalent și neseparabil de macromolecula în care este introdus prin condensare sau polimerizare.

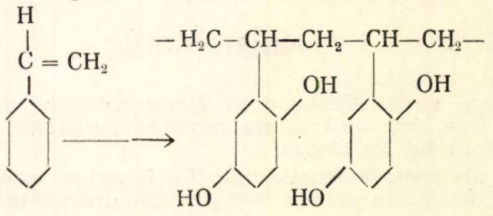
Răşinile redox pot fi obținute fie prin policondensare, fie prin polimerizare, fie prin introducerea ulterioară a grupelor redox într-un sistem macromolecular existent. Sinteza răşinilor redox adecvate este mai dificilă decît sinteza schimbătorilor de ioni, deoarece primirea și eliberarea unui electron solicită mai puternic o moleculă organică, decît o simplă formare de săruri.

Primele răşini redox au fost utilizate cu scopul de a elimina oxigenul dizolvat din apele de alimentare ale cazanelor cu abur și au fost obținute prin condensarea fenolului și hidrochinonei cu formaldehidă. Produse mai adecvate se obțin prin policondensarea pirogalolului, fenolului și a formaldehidei. Structura lor chimică poate fi reprezentată schematic în modul următor :



Mai tîrziu au fost sintetizate răşini redox prin folosirea diverșilor compuși fenolici și chinonici, ca de exemplu juglon, 2-oxi-antrachinonă, alizarină, antrarufină etc.

Un exemplu interesant pentru obținerea răşinilor redox este polimerizarea vinilhidrochinonei :



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

Elementul 103 denumit provizoriu Laurențiu a fost izolat recent prin metode nucleare cu ajutorul unui accelerator liniar de ioni grei, prin bombardarea unei ținte în greutate de 3 gama de californiu, cu nuclee de bor 10 sau 11, posedînd o energie de 70 milioane de electroni-volți.

Ținta a fost închisă într-un recipient umplut cu heliu. Nucleele de laurențiu astfel formate se desprindeau singure din masa de californiu și erau prinse pe o bandă de cupru. Timpul de înjumătățire al elementului 103 este de ordinul a 8 s. Masa atomică a noului element este apreciată la maximum 257, precizarea acestei caracteristici necesitînd încă cercetări suplimentare.

Prin descoperirea elementului 103, seria celor 15 actinide avînd numere atomice de la 89 la 103 s-a completat, considerîndu-se că elementul 104 ar trebui să aibă proprietăți chimice diferite de cele ale tuturor elementelor transuranice precedente.

*

Noi detalii în legătură cu fabricarea nitrilului acrilic din propilenă și amoniac au fost date publicității. Procedeul se aplică industrial într-o instalație cu o capacitate de 22 000 t/an.

În această instalație propilena reacționează cu amoniacul într-un reactor în prezență de catalizator dispersat în pat fluidizat.

Reacția decurge la presiuni între 2 și 3 at, la temperaturi sub 500°C. Ca subproduse se obțin acid cianhidric și acetonitril. Procedeul nu este condiționat de concentrația propilenei în gazele folosite ca materii prime, el putînd avea loc dacă aceasta se află în proporție de 40—90%.

Recuperarea produselor de reacție se face în condiții similare cu cele folosite în fabricarea nitrilului acrilic din acetilenă și acid cianhidric. În prima etapă se elimină hidrocarburile nereacționate și apoi se separă acrilonitrilul și acetonitrilul, care se purifică ulterior prin distilare. Prin proces se mai obține, de asemenea, acid cianhidric de concentrație ridicată. În comparație cu procedeul de obținere a nitrilului acrilic din propilenă și oxizi de azot, procedeul descris este mai economic întrucît nu mai necesită o instalație pentru obținerea oxizilor de azot prin oxidarea amoniacului.

*

Un nou procedeu pentru purificarea butadienei constă în trecerea acesteia în contracurent cu o soluție de acetat cuproamoniacală, care reține cea mai mare parte din impurități. În aceste condiții se obțin fracțiuni bogate în butadienă care se purifică mai departe cu ajutorul unui curent de butadienă foarte pură, care preia impuritățile. Curentul de butadienă care preia impuritățile este reciclat o dată sau de două ori prin zona de absorbție cu soluție de acetat cuproamoniacală și apoi reintrodus în circuitul general al gazelor.

*

Recent a fost pus la punct un procedeu îmbunătățit pentru fabricarea pentaeritritei obținîndu-se un produs de calitate superioară prin amestecul de acetaldehidă, formaldehidă și o bază minerală, ca de exemplu hidroxidul de calciu. Temperatura de lucru în timpul amestecului este de 15—40°C. Se adaugă o cantitate de apă suficientă pentru ca în amestec conținutul în aldehidă combinată să fie de 15—30%. Pentru completarea reacției se lasă amestecul timp de 45—250 min, între 45 și 75°C, reglînd pH-ul între 7,5 și 6,5 prin adiție de acid acetic, formic, clorhidric sau sulfuric. La terminarea reacției excesul de formaldehidă se recuperează prin distilare la presiune redusă. Randamentul în pentaeritrită este în aceste condiții de 92% față de acetaldehida utilizată.

*

Acidul clorhidric rezidual rezultat din clorurările substitutive organice găsește mereu noi utilizări. Una din cele mai recente constă în regenerarea clorului prin oxidare, pentru a fi folosit ca agent de clorurare nu în instalații distincte, ci chiar în prezența substanței supusă clorurării. În acest sens trebuie menționat un nou procedeu în curs de experimentare la nivel de instalație pilot, în care clorurarea gazului metan se face direct cu acid clorhidric în prezența oxigenului, într-un cuptor căptușit cu cărămizi adecvate, din produsele de reacție rezultînd solvenți cloruraţi și vapori de apă.

*

În celulele cu diafragmă folosite la electroliza clorurii de sodiu, electrozii din grafit au început să fie înlocuiți cu electrozi de titan platinați. Încercările făcute într-o instalație de electroliză timp de 15 luni au dovedit următoarele avantaje ale anozilor de titan platinat:

— se poate mări densitatea de curent;
— durata de utilizare a anozilor crește cu 25%;
— durata de utilizare a diafragmei se dublează;
— producția de clor crește cu 25%, iar calitatea acestuia este mult îmbunătățită.

*

În R. S. Cehoslovacă, s-a pus la punct la nivel de laborator o metodă nouă pentru recuperarea bioxidului de sulf din gazele reziduale cu ajutorul amoniacului și a acidului azotic, obținîndu-se un bioxid de sulf concentrat cu 15—30% SO_2, precum și îngrășăminte azotoase.

În cercetările efectuate, ca materie primă au fost folosite gaze de ardere, de la o centrală termică, cu un conținut de aproximativ 0,34 SO_2. Pentru recuperarea unei tone de bioxid de sulf, se consumă o tonă de amoniac și una de acid azotic, obținîndu-se în paralel trei tone de îngrășăminte azotoase cu un conținut de circa 35% N_2; acest îngrășămînt poate fi utilizat direct în sol ca atare, sau poate fi folosit la amonizarea superfosfatului sau la prepararea de îngrășăminte compuse.

*

O primă instalație industrială pentru fabricarea benzenului prin hidrodezalchilarea toluenului a intrat recent în funcțiune. Această instalație are o capacitate de prelucrare de 200 t de toluen/24 h. Toluenul vaporizat este încălzit la temperatura de reacție și, după adiția de hidrogen, este trimis într-un reactor conținînd un catalizator depus pe un suport fix. După o perioadă destul de îndelungată, care nu a putut fi încă stabilită, datorită timpului scurt ce a trecut de la punerea în funcțiune a instalației, catalizatorul poate fi regenerat cu eliminarea cocsului format.

Produsele rezultate din reacție sînt benzenul, toluenul nereacționat, hidrogenul nereacționat și metanul rezultat din combinarea hidrogenului cu atomul de carbon din catena laterală a toluenului. După separarea metanului se separă hidrogenul pentru a cărui purificare se folosesc site moleculare și distilarea la temperaturi joase. În continuare benzenul

și toluenul sînt condensați și separați, iar benzenul brut rezultat este decolorat cu ajutorul pămînturilor decolorante.

La o singură trecere gradul de conversie al toluenului în benzen este de 70—80%. Dacă se urmărește obținerea unui grad de conversie mai ridicat, randamentul global al instalației scade. Instalația descrisă produce 130 t/zi benzen ceea ce reprezintă un randament de circa 90%.

*

Cu ajutorul unui spectrometru de masă au fost descoperiți polimeri ai bioxidului de carbon, chiar la temperatura ordinară, la presiuni variind între 1 și 5 at. La 5 at conținutul în dimer este de 2,2%, dar există, de asemenea, și alți polimeri mergînd pînă la un grad de polimerizare egal cu 23.

*

Pentru concentrarea acidului lactic de la 15 la 80% se construiește o nouă instalație de evaporare cu triplu efect, folosindu-se ca sursă de căldură abur de 3,5 at. Evaporatoarele sînt confecționate din blocuri de grafit. În primul evaporator, care funcționează la temperatura de 129°C, concentrația acidului lactic crește de la 15 la 20%, în al doilea evaporator — funcționînd la o temperatură de 112,5°C — concentrația crește de la 20 la 32%, iar în ultimul evaporator — ce funcționează la o temperatură de 85°C — concentrația acidului lactic crește de la 32 la 80%.

*

Cercetătorii Academiei de științe din Azerbaidjan au pus la punct un procedeu original pentru fabricarea cauciucului sintetic plecînd de la gaz metan.

Avantajul principal pe care îl prezintă acest nou procedeu constă în faptul că pentru obținerea cauciucului sintetic din gaz metan este necesară o singură fază care poate fi ușor industrializată. Acest fapt permite ca prețul cauciucului sintetic, obținut prin acest procedeu, să fie mai redus cu 25—35%, față de cel obținut prin procedeele folosite pînă acum.

*

Chimiștii sovietici au efectuat o serie de studii pentru prepararea rășinilor furfurol-acetonă. În urma acestor lucrări s-a constatat că randamentele cele mai bune se obțin folosind proporția de o moleculă furfurol la 6 molecule de acetonă pentru furfuriliden-acetonă și o moleculă furfurol la 0,5 molecule acetonă pentru difurfuriliden-acetonă. Ca agenți de condensare se folosesc alcalii și anumite amine. Concentrația în alcalii și compoziția amestecului de reacție are un rol important în obținerea randamentului, care este maximum 96—97% pentru difurfuriliden-acetonă și 70% pentru furfuriliden-acetonă. Ambele produse sînt cristaline și pot fi polimerizate în prezență de catalizatori alcalini. Rășinile obținute sînt de culoare galbenă-galben-brună, casante și solubile în solvenți organici polari ca acetona și dioxanul. Greutatea moleculară a acestor rășini este aproximativ 1 200—1 300. În prezență de catalizatori acizi, aceste rășini pot suferi o condensare mai completă.

*

A fost elaborat un nou procedeu pentru fabricarea acidului cianhidric pornind de la amoniac și o hidrocarbură inferioară, ca metanul sau propanul, folosită drept sursă de carbon. Căldura necesară reacției este realizată de un curent electric care încălzește particule de cocs menținute în strat fluidizat de curentul de gaze.

În cazul folosirii propanului în aceste condiții, gazele rezultate din reacție conțin 25% acid cianhidric și numai 0,6% amoniac nereacționat, fapt care duce la un randament de 85—90% acid cianhidric față de cantitatea de amoniac folosită. Același procedeu permite și folosirea granulelor de cocs drept sursă de carbon, în acest caz introducîndu-se în instalație numai un curent de amoniac. În aceste condiții însă randamentul în acid cianhidric față de amoniac este ceva mai redus. Procedeul electrotermic de obținere a acidului cianhidric descris poate fi folosit și la alte reacții endoterme care se efectuează la temperaturi ridicate (peste 900°C) și în care reactanții trebuie încălziți în timp scurt.

*

Pentru obținerea carbidului a fost recent elaborat un nou procedeu în care cuptorul este alimentat cu oxigen. Un cuptor industrial funcționînd după acest procedeu are o capacitate de producție de 100 t/24 h carbură de calciu de 80%. În funcție de cocsul folosit, carbidul obținut are totuși un conținut mai ridicat de fosfor și sulf decît cel obținut în cuptor electric.

Cuptorul utilizat este căptușit cu cărămizi refractare, iar în anumite porțiuni cu grafit.

Pentru obținerea unei tone de carbid conținînd 80,5% CaC_2 sînt necesare 2 tone de cocs (avînd 88% carbon) din care 1 320 kg drept combustibil, 600 kg ca sursă de carbon pentru carbura de calciu și 80 kg pentru acoperirea pierderilor. În ceea ce privește consumul de var nestins, acesta este de 1,2 kg/kg CaC_2 pentru un produs comercial avînd un conținut de 92% CaO. Consumul de oxigen, cu puritate de 98%, este de 1 789 kg/t de carbid.

*

Pentru prepararea fosfatului diamonic s-a elaborat un nou procedeu care constă în neutralizarea acidului fosforic preparat pe cale umedă cu amoniac anhidru. Acidul fosforic este fin pulverizat într-un tambur în contracurent cu amoniacul. Acest tambur servește în același timp și ca vas de neutralizare și ca omogenizator și ca granulator și uscător.

*

În fabricarea sulfurii de carbon cu ajutorul gazului metan s-au adus unele modificări care permit reducerea cheltuielilor de investiții cu 25%, iar cele de fabricație cu 15%. În afara acestor avantaje, noul procedeu mai prezintă și avantajul că se pretează la capacități mici de producție, instalațiile de sulfură de carbon putîndu-se astfel amplasa în imediata apropiere a consumatorilor principali.

În acest procedeu, sulful, introdus în stare topită, este trimis într-un vaporizator și de acolo în stare de vapori în reactor, în care împreună cu metanul formează, în prezență de catalizatori, sulfură de carbon și hidrogen sulfurat. Gazele calde provenite din reactor sînt spălate în contracurent cu un curent de sulf lichid, care reține sulful nereacționat. Acesta este reintrodus în circuitul de fabricație cu ajutorul vaporizatorului de sulf.

După reținerea sulfului nereacționat, produsele de reacție (hidrogen sulfurat, sulfură de carbon și hidrogen) sînt răcite și trecute printr-un turn de absorbție, în care sulfura de carbon este reținută într-o fracțiune petroliferă. Hidrogenul sulfurat și hidrogenul, după separarea sulfurii de carbon, sînt trimise la un cuptor de ardere în care prin oxidare parțială cu ajutorul aerului se formează sulf, reintrodus în circuitul de fabricație.

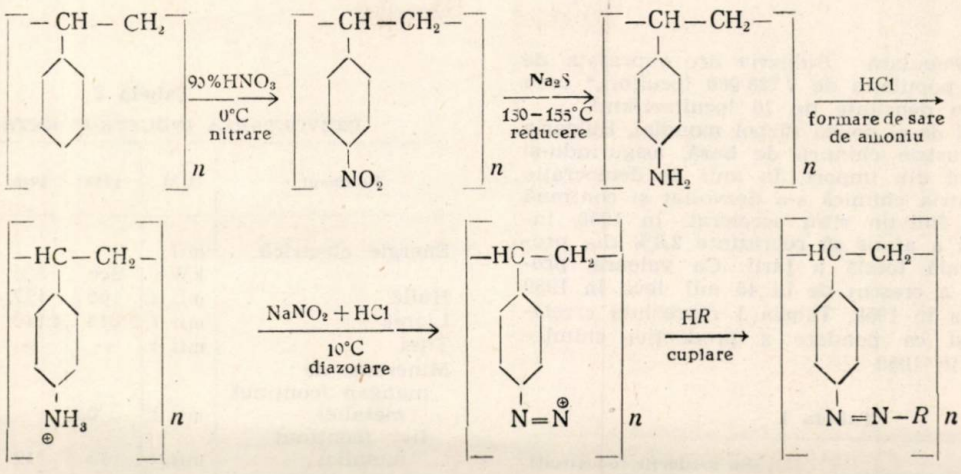
Sulfura de carbon dizolvată în fracțiunea petroliferă este trimisă într-o coloană de separare din care sulfura de carbon este antrenată cu ajutorul vaporilor de apă. Uleiul rămas după eliminarea sulfurii de carbon este răcit și refolosit la o nouă absorbție. Amestecul de vapori de apă — sulfură de carbon este supus răcirii într-un condensator separator din care sulfura de carbon brută este trimisă la o coloană de distilare pentru obținerea unui produs comercial.

Ca sursă de carbon, în locul metanului, poate fi folosită orice altă hidrocarbură, care poate fi vaporizată și care nu se descompune la temperatura de reacție. În cazul folosirii metanului, randamentul de conversie este de 75%.

Pentru obținerea compușilor cu greutăți moleculare mari, vinilhidrochinona a fost copolimerizată cu stiren, metilstiren, vinilpiridină etc.

Rășini redox cu cele mai bune proprietăți mecanice se pot obține după metoda de introducere ulterioară a grupelor redox într-un sistem macromolecular deja existent.

O rășină redox de acest tip se obține, de exemplu, din polistiren, după cum urmează:



Drept componenți de cuplare pot fi folosiți, între alți componenți, diverși coloranți ca, de exemplu, albastru de metil, violet de metilenă etc., care arată un viraj ușor observabil între starea oxidată, intens colorată și forma redusă, colorată de obicei în brun.

În mod similar se pot obține redoxiți de tip tiofenolic. Copolimerii obținuți din stiren și acid maleic pot reacționa cu α-amino-antrachinona, tionolona și amino-bis-dimetilamino-trifenilmetan, rezultînd rășini redox.

Avantajul schimbătorilor de ioni redox constă în faptul că aceștia pot fi ușor preparați din schimbători de ioni, întotdeauna accesibili. Un dezavantaj este însă prezența ionilor străini în concentrații mari și o eluare mai mult sau mai puțin accentuată a ionilor redox care impurifică soluția.

Primii schimbători de ioni redox au conținut ca sistem reversibil redox, cuprul și argintul. Ulterior s-au încercat sisteme redox constînd în Fe(II)/Fe(III); Sn(II)/Sn(IV); Ce(III)/Ce(IV); Ti(III)/Ti(IV) sau sisteme organice ca albastru de metilen, rozindulina etc. Un produs din comerț conține acid indigo-disulfonic legat de un schimbător de ioni foarte bazic.

În anumite cazuri se renunță la folosirea sistemului redox, lucrînd direct cu agentul de regenerare, care este oxidabil sau reductibil-ireversibil, legat de schimbători de ioni. După terminarea reacției, ionul oxidat este schimbat cu un exces mare de agent de regenerare. Astfel de sisteme funcționează prin folosirea anionilor redox anorganici, ca de exemplu, SO_3^{2-}, $S_2O_5^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $S_2O_4^{2-}$, sau cu anionul acidului amino-imino-metan-sulfinic.

Aparatura necesară executării lucrărilor cu rășinile redox este complicată și scumpă, deoarece se lucrează în absența aerului din cauza sensibilității la oxigen a rășinilor.

Rășinile redox sînt puse în circulație, în general, sub formă oxidată. Pentru regenerarea formei oxidate se întrebuințează ditionat (hidrosulfit) de sodiu în mediu amoniacal sau triclorură de titan în mediu acid etc. Pentru regenerarea stării reduse se întrebuințează ca agenți de oxidare sulfat feric, sulfat ceric, brom, apă oxigenată etc.

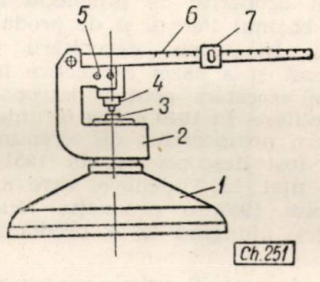
Din cauza prețului ridicat, rășinile redox nu au găsit încă industrial o utilizare generală, ele sînt însă foarte mult folosite în laborator, în special pentru eliminarea oxigenului.

011—7—007

DISPOZITIV PENTRU CERCETAREA FRAGILITĂȚII TABLETELOR

Pentru asigurarea unei producții de tablete medicamentoase de bună calitate se impune, printre altele, și controlul fragilității acestora. În acest scop există o serie de sisteme și dispozitive care au ca principiu raportul dintre efortul de sfărîmare a tabletei și gradul de presare. Cu cît o tabletă este presată mai puternic, cu atît efortul depus pentru sfărîmarea ei este mai mare. Astfel, dacă toți ceilalți factori rămîn constanți, efortul la care tableta se sfărîmă poate servi drept criteriu de apreciere a calității producției.

Unul dintre aceste dispozitive, caracterizat prin simplitatea construcției, este cel prezentat în figura următoare.



Pe suportul *1* se găsește masa *2*, în a cărei parte superioară este dispus în poziție verticală un cursor *4* și un excentric cu pîrghie *5*, pentru coborîrea lentă a cursorului pe tableta *3*. Inițial, greutatea *7* se aduce la punctul *6*. Se pune tableta pe măsuță și prin manevrarea pîrghiei se coboară apoi cursorul pe tabletă. Se deplasează greutatea de la punctul 0 către capătul pîrghiei, pînă cînd tableta se sfărîmă.

011—7—008

ASPECTE ALE DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI PETROLIERE ȘI CHIMICE DIN REPUBLICA POPULARĂ BULGARIA

Republica Populară Bulgaria are suprafața de 110 669 km^2 și populația de 7 728 000 locuitori,* ceea ce reprezintă o densitate de 70 locuitori/km^2.

Înainte de cel de-al doilea război mondial, Bulgaria nu avea o industrie chimică de bază, asigurîndu-și necesarul numai din import. În anii de democrație populară, industria chimică s-a dezvoltat și continuă să se dezvolte într-un ritm accelerat. În 1958, industria chimică a ajuns să reprezinte 2,8% din producția industrială totală a țării. Ca valoare, producția chimică a crescut de la 45 mil. leva în 1939 la 977 mil. leva în 1958. Tabela 1 reprezintă creșterea valorică și ca pondere a producției chimice din 1948 pînă în 1958.

Tabela 1

Anul	Producția, mil. leva	% din producția industrială națională
1948	68	0,9
1949	114	1,1
1950	141	1,2
1951	152	1,0
1952	277	1,6
1953	356	1,8
1954	408	1,9
1955	539	2,3
1956	675	2,5
1957	793	2,6
1958	977	2,8

Baza energetică și de materii prime

Necesitățile energetice ale Republicii Populare Bulgaria sînt acoperite de producția însemnată de cărbune din bazinul Pernik și de producția de energie electrică. În scopul dezvoltării economice a țării în general și a bazei energetice în special, au fost începute cercetări pentru descoperirea de zăcăminte petrolifere. În 1949 a fost înființat un Comitet geologic pentru prospectarea de terenuri petrolifere; rezultatul a fost descoperirea, în 1951, a primului zăcămînt de țiței, la Tiulenevo, care a dat pînă la sfîrșitul anului 1957 o producție totală de peste 700 000 t țiței, ajungînd la o producție anuală de 250 000 t.

Dacă baza de materii prime pentru industria chimică este asigurată în cea mai mare parte din producția proprie, nu același lucru se întîmplă cu industria petrolieră, producția de țiței și gaze naturale fiind insuficientă. În tabela 2 se arată producția principalelor bogății naturale ale R. P. Bulgaria și producția de energie electrică.

Baza industriei metalurgice o formează însemnatele rezerve de minereuri feroase și mai ales neferoase. Recentele descoperiri de zăcăminte vor permite Bulgariei să devină una dintre principalele producătoare din Europa. În 1958 s-au produs 230 000 t oțel, 117 000 t fontă, 167 000 t laminate, 23 000 t plumb, 9 000 t zinc.

* În anul 1958.

Tabela 2

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI EXTRACTIVE

Produsul	U/M	1939	1948	1955	1958
Energie electrică	mil. kWh	266	550	2 073	3 024
Huilă	mii t	166	127	293	380
Lignit	mii t	2 048	4 140	9 758	12 350
Țiței	mii t	—	—	150	222
Minereuri de:					
mangan (conținut metalic)	mii t	0,6	—	16,9	7,8
fier (conținut metalic)	mii t	13	12	70	137
cupru (conținut metalic)	mii t	—	0,7	5,0	7,8
plumb (conținut metalic)	mii t	1,0	6,5	51,7	78,0
zinc (conținut metalic)	mii t	0,7	4.9	41,2	61
Magnezită	mii t	20,0	18,8	113,0	—
Sare	mii t	77,0	67,0	33,0	112,0

Pentru prelucrarea minereurilor neferoase se construiește la poalele munților Rodope, între Plovdiv și Asonovgrad, un nou combinat metalurgic, care valorifică zăcămintele de minereuri recent descoperite în munții Rodope. Prima instalație a uzinei este cea de prelucrare și rafinare a zincului, cu o producție anaulă de 30 000 t*. În etapa a doua a dezvoltării combinatului se vor construi instalații pentru prelucrarea minereurilor de plumb (40 000 t), precum și pentru producerea și rafinarea argintului, cobaltului, bismutului și cadmiului. Complexul siderurgic în construcție lîngă Sofia, care va utiliza minereurile de fier, va produce anual 400 000 t fontă, 450 000 t oțel și 300 000 t laminate.

Necesarul de cărbune pentru metalurgie și siderurgie se acoperă din producția proprie. care în anul 1959 s-a ridicat la 15 mil. t. Noua întreprindere minieră de la Stara Zagora va da anual 10 mil. t lignit.

Industria anorganică

Industria chimică anorganică este sectorul predominant al întregii producții chimice și în același timp sectorul care se dezvoltă cel mai rapid. În cursul primului plan cincinal, între 1949 și 1952 (îndeplinit în patru ani), s-a creat la sud-est de Plovdiv un mare centru industrial. Baza pentru aceasta au constituit-o zăcămintele bogate de cărbune de pe Valea Mariței. Pe lîngă o uzină de forță, o fabrică de ciment, una de azbociment, a fost construit acolo combinatul chimic „Stalin", care constituie

* Bioxidul de sulf care se obține în procesul de fabricație a concentratului de zinc servește la producerea a 60 000 t/an acid sulfuric.

pilonul principal al industriei chimice din R. P. Bulgaria. Uzina construită după proiecte sovietice a produs, în 1952, 90 000 t îngrăşăminte cu azot, ajungînd în 1958 la o producţie de 320 000 t. În afara îngrăşămintelor cu azot, se produc sulf, acid sulfuric, carbid ; în ultimii ani a fost construită şi o instalaţie pentru producerea de superfosfaţi.

Tot în pericada primului cincinal a început construcţia uzinelor de sodă „Karl Marx", lîngă Devnja. Proiectul pentru construcţie şi maşinile provin tot din U.R.S.S. În 1958, uzinele „Karl Marx" au produs aproximativ 105 000 t sodă calcinată şi 15 000 t sodă caustică, precum şi alte produse chimice. Cantitatea de sodă calcinată produsă este suficientă atît pentru satisfacerea nevoilor interne, cît şi pentru export.

Producţia de acid sulfuric concentrat a ajuns la 64 017 t în anul 1958. În prezent se construieşte un combinat metalurgic care va cuprinde şi o fabrică de acid sulfuric, cu capacitatea de producţie de 60 000 t/an. Combinatul „Stalin" şi-a mărit capacitatea de producţie a acidului sulfuric la 80 000 t/an. Producţia de carbid a crescut, de asemenea, foarte mult, ajungînd de la o producţie neînsemnată în 1939 la o producţie de 14 884 t în 1958, prin construcţia în cadrul celui de-al doilea plan cincinal a unei fabrici la Asonovgrad. Producţia asigură în prezent nevoile interne ale ţării, creînd şi noi disponibilităţi pentru export. Din anul 1957 a început producţia de sulfat de cupru necesar agriculturii.

Producţia de amoniac sintetic a atins în 1958 aproximativ 57 830 t, iar în cursul anilor viitori va fi mărită de cîteva ori.

În tabela 3 este indicată producţia principalelor produse anorganice de bază.

Tabela 3

PRODUCŢIA ANORGANICĂ DE BAZĂ

mii t

Produsul	1955	1956	1957	1958	1959
Amoniac sintetic	24	45	55	58	—
Sodă calcinată (95%)	—	86	94	104	120
Sodă caustică (96%)	0,1	11	13	15	17
Acid sulfuric	12	28	40	64	91
Acid clorhidric	0,1	0,2	0,2	0,2	—
Carbid	3,9	11	12	15	—
Sulfat de cupru	—	—	3,7	12	—
Îngrăşăminte cu azot	87	168	191	206	285
Îngrăşăminte cu fosfor	—	—	17	74	153

Industria îngrăşămintelor chimice s-a dezvoltat mult în R. P. Bulgaria. Cantităţile produse sînt încă insuficiente pentru acoperirea necesarului intern.

În 1959 au început la Stara Zagora lucrările pregătitoare pentru construirea unei uzine de îngrăşăminte cu azot. Această uzină va furniza anual agriculturii 440 000 t azotat de amoniu şi va produce şi 15 000 t sulf. Toate operaţiile vor fi mecanizate şi în parte automatizate. Instalaţiile speciale sînt prevăzute pentru fabricarea a 20 000 t îngrăşăminte lichide. Proiectarea şi construcţia uzinei sînt asigurate de Uniunea Sovietică.

În anul 1957 a început şi producţia de superfosfaţi. O instalaţie pentru producţia ureei, cu o capacitate anuală de 10 000 t, va începe să producă în acest an la combinatul chimic „Stalin". Producţia de uree a uzinei de azot din Stara Zagora va creşte de la 20 000 t la 25 000 t.

În afară de acestea, industria chimică anorganică mai produce : sulfat de zinc, bicarbonat de sodiu, sulf, sulfat de fier, săruri de bariu, fluor, clorură de calciu, clorură de amoniu, hidrosulfit de sodiu.

Industria chimică organică

Producţia chimică organică este mai puţin dezvoltată decît cea anorganică, dar s-au creat premisele pentru dezvoltarea ei continuă în cadrul celui de-al treilea plan cincinal. În cursul celui de-al doilea plan cincinal s-au construit întreprinderi pentru fabricarea penicilinei, colofoniului (la Velingrad), nicotinei (la Plovdiv), lacurilor şi vopselelor, extractelor tanante. În 1958 s-au produs 1 000 t extracte tanante, 500 t coloranţi de anilină şi 5 300 mrd. unităţi penicilină. S-a început producţia de terebentină, alcool din melasă, acizi graşi, glicerină, cleiuri animale, anhidridă ftalică, răşini sintetice.

Se prevede, de asemenea, construirea unei uzine cocso-chimice, unde se vor extrage anual, din gudron de cărbune. 400 t fenol, 4 700 t benzen, 900 t toluen, 100 t xilen.

În ultimii ani s-au pus bazele producţiei de materiale plastice, fire şi fibre sintetice. Producţia de materiale plastice a atins 1 957 t în anul 1958. În anul 1960 au început lucrările de construcţie a unui mare combinat de fibre chimice şi în curind va fi pusă în funcţiune prima fabrică de clorură de polivinil.

În 1952 s-a început fabricarea produselor fitofarmaceutice ; producţia de hexacloran a fost de 1 035 t în 1958, de 28 ori mai mare decît producţia anului 1952.

Cea mai mare parte a necesarului de medicamente este acoperită de industria farmaceutică bulgară, în special în ceea ce priveşte penicilina, biomicina, aureomicina şi alte antibiotice.

R. P. Bulgaria este principala producătoare de esenţe naturale necesare producţiei de cosmetice, precum şi principala exportatoare pe plan mondial. Pentru viitor se prevede creşterea producţiei de esenţe de trandafiri, levănţică, rezeda şi coriandru. Tabela 4 reflectă producţia principalelor materii organice.

Tabela 4

t

Produsul	1952	1956	1957	1958
Coloranţi de anilină	319	410	355	532
Materiale plastice	619	1 274	1 313	1 957
Hexacloran diluat	37	1 290	1 081	1 035
Esenţă de mentă	39	78	166	126
Esenţă de trandafiri, kg	629	70	454	636
Penicilină, mrd. U.I.	—	3 350	3 309	5 307
Biomicină, kg	—	561	1 121	2 003
Vopsele de ulei	306	3 419	4 790	6 380

Industria hîrtiei şi celulozei este destul de dezvoltată, consumul anual pe cap de locuitor fiind de 7,65 kg. La 1 ianuarie 1959 existau şapte fabrici de hîrtie şi carton şi una de celuloză. În tabela 5 se arată producţia de hîrtie şi celuloză.

Tabela 5

t

Produsul	1957	1958	1959
Hîrtie	54 400*	59 769*	51 000
Celuloză	14 800	17 325	19 000
Pastă mecanică	—	10 116	—

* Inclusiv carton.

Industria papetară bulgară este în continuă dezvoltare şi modernizare. În curs de proiectare şi construcţie este o fabrică de celuloză din paie, care va fi utilizată pentru producţia de hîrtie de scris şi tipar. De asemenea, se va construi o întreprindere care va produce celuloză sulfat, asigurînd astfel materia primă necesară măririi producţiei de hîrtie Kraft.

Industria petrolieră

În trecut, R. P. Bulgaria nu avea o producţie proprie de ţiţei, primul zăcămînt fiind descoperit în 1951, în urma muncii intense de cercetare şi explorare. După terminarea explorării zăcămîntului de ţiţei de la Tiulenevo s-au început lucrările de explorare la sud de Varna ; în 1955 s-a descoperit un zăcămînt de gaze naturale cu un mare conţinut de metan. În 1959 au fost luate măsuri de intensificare a lucrărilor de prospecţiuni şi explorare. Volumul forajului structural a fost de 30 000 m^3 în 1959, iar al forajului de adîncime de 22 000 m^3 în 1958.

Producţia de ţiţei a ajuns în 1960 la 300 000 t. Transformarea socialistă a economiei naţionale a ţării, extinderea transportului-auto, aerian şi pe apă, mecanizarea lucrărilor grele şi volumul mare de lucru în industrie şi construcţii, mecanizarea agriculturii au condus la o creştere neîntreruptă şi masivă a consumului de produse petroliere. Necesarul de produse petroliere a crescut din 1949 pînă în 1959 de 4,3 ori. Pentru prelucrarea ţiţeiului din regiunea Tiulenevo s-au construit la Ruse două instalaţii de distilare atmosferică, obţinîndu-se combustibil Diesel, lubrifianţi, păcură şi bitum. Acest ţiţei, deşi nu conţine fracţiuni uşoare, este foarte important, deoarece conţine puţin sulf şi dă combustibili Diesel şi lubrifianţi de calitate superioară. În acest an se construieşte la Ruse o instalaţie tubulară cu vid pentru producerea de lubrifianţi şi uleiuri speciale, mai ales uleiuri de transformatoare cu indici calitativi foarte buni.

Consumul de produse petroliere în ţară va creşte tot mai mult. În scopul acoperirii necesarului de produse, s-a început construirea unei rafinării la Burgas, pe ţărmul Mării Negre, cu o capacitate iniţială de prelucrare de 1 mil. t. Întrucît producţia proprie de ţiţei este încă insuficientă, acesta se va importa din U.R.S.S. Această rafinărie va putea acoperi întreg necesarul de combustibili şi lubrifianţi, producînd 253 000 t benzină, 30 000 t carburanţi pentru reactoare, 180 000 t combustibil Diesel şi 340 000 t păcură. În afară de aceasta, rafinăria constituie şi o bază importantă de materii prime petrochimice pentru obţinerea de materiale plastice, răşini, fire şi fibre sintetice şi — eventual — cauciuc sintetic. Tabela 6 ilustrează producţia de ţiţei şi produse petroliere şi consumul de produse în 1958.

Tabela 6

mii t

Producţie		Consum			
Ţiţei	Produse petroliere	Benzină	Lampant	Motorină, combustibil Diesel	Total consum
220	70	150	100	380	630

Cercetări ştiinţifice

Munca de cercetare ocupă un loc însemnat în dezvoltarea economiei naţionale bulgare, iar industria chimică foloseşte nenumărate procedee proprii — rezultat al cercetărilor ştiinţifice. De curînd s-a pus la punct un procedeu de fabricare a lubrifianţilor sintetici prin esterificarea acizilor adipic şi sebacic cu alcoolii izoamilic, heptilic şi etil-2-hexilic, în prezenţa unei răşini schimbătoare de cationi.

La Institutul de cercetări ştiinţifice farmaceutice din Sofia a fost pusă la punct sinteza acidului etilendiaminotetraacetic. Procedeul constă în prepararea etilendiaminei prin amonoliza dicloretanului ; etilendiamina este apoi condensată cu cloracetat de sodiu.

Plan economic — perspective de dezvoltare

Economia naţională bulgară se dezvoltă conform planurilor de stat, avînd ca scop asigurarea bazei materiale a construirii socialismului.

La Congresul al VII-lea al Partidului Comunist Bulgar s-au trasat sarcinile pentru cel de-al treilea plan cincinal (1958—1962). Faţă de noile ritmuri şi proporţii de dezvoltare a producţiei, la a treia sesiune a Adunării Populare au fost prevăzute sarcini sporite faţă de directivele Congresului al VII-lea cu privire la cel de-al treilea plan cincinal. La a VI-a sesiune extraordinară a Adunării Populare s-a studiat planul de dezvoltare a economiei naţionale a ţării pe anul 1961. În raportul prezentat s-a arătat că, în anul 1960, R. P. Bulgaria a obţinut mari succese, îndeplinind în linii generale planul cincinal numai în trei ani. În directive s-a prevăzut ca volumul producţiei industriale să crească în anul 1962 cu 62% faţă de 1957 ; acest lucru s-a realizat pînă la sfîrşitul anului 1960, urmînd ca pînă în 1962 acest volum să crească de două ori. Pentru industria chimică este prevăzut ca volumul producţiei să crească de trei ori pînă în 1962 şi de şapte ori pînă în 1965, faţă de nivelul anului 1957.

În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte chimice, se prevede o creştere pînă la 1,6 mil. t în 1965. În acest scop vor trebui create noi fabrici şi se vor extinde şi moderniza cele existente. Se acordă o importanţă specială fabricării superfosfaţilor plecînd de la materii prime, atît indigene cît şi importate (apatita). În acest fel se va realiza o proporţie justă între producţia de îngrăşăminte cu azot şi cu fosfor.

În anul 1962, producţia de acid sulfuric va creşte faţă de 1957 cu 618%, iar cea de sodă calcinată, cu 157%.

Datorită unei mai bune valorificări a lignitului şi a conţinutului salin al apelor Mării Negre se prevede creşterea producţiei de sulf, clorură de magneziu, sulfat de magneziu, clorură de calciu şi bromură de sodiu.

Producţia de fier brut va creşte pînă în 1962 la 230 000 t, iar pînă în 1965 la 700 000 t. Pentru producţia de oţel, cifrele corespunzătoare acestor ani sînt de 300 000 t şi 800 000 t. Uzinele de plumb şi zinc Kurdjali vor ajunge pînă în 1962 la o producţie anuală de 14 000 t zinc şi 22 000 t plumb, iar producţia totală a ţării în 1965 va fi de 50 000 t zinc şi 90 000 t plumb.

Producţia de materiale plastice — care era prevăzută pînă în 1962 la 8 000 t — va creşte la 16 000 t, din care 10 0000 t polietilenă şi 6 000 t polipropilenă. În 1965, producţia de materiale plastice va atinge 30 000 — 40 000 t, cuprinzînd cantităţi însemnate de CPV, acetat de polivinil, fenoplaste şi aminoplaste. În 1961 încep lucrările de construcţie a unui mare combinat de fibre artificiale şi sintetice. Capacitatea acestuia va atinge în 1965 ~ 26 000 t fibre scurte şi mătase artificială.

Al treilea plan cincinal prevede o mare sporire a producţiei de medicamente, în special antibiotice şi vitamine, precum şi fabricarea de noi medicamente, printre care alcaloizi şi glucozide, prin valorificarea materiei prime şi a plantelor medicinale indigene.

În planul dezvoltării viitoare a industriei papetare se prevăd creşteri pînă la 150% în 1962 faţă de 1959 la hîrtie şi carton ; producţia de celuloză va creşte de patru ori, iar cea de pastă mecanică de două ori. Cu construcţia şi darea în exploatare a unui mare combinat pentru fabricarea celulozei, hîrtiei şi cartonului din paie, producţia de celuloză urmează să crească în 1965 la aproximativ 200 000 t.

În tabela 7 se arată perspectivele dezvoltării industriei chimice bulgare, faţă de producţia din anul 1957.

Tabela 7

PERSPECTIVELE DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE

mii t

Produsul	1957	1962		1965
		Directive	Plan	Prevederi
Energie electrică mil. kWh	2 655	5 000	6 000 — 7 000	10 000
Cărbune	11 866	19 000	20 000 – 25 000	35 000 – 40 000
Fontă	47	205	230	700
Oţel	116,7	270	320	7 000 — 8 000
Cupru electrolitic	5,6	12,6	—	—
Plumb	19	33	—	90
Zinc	7,5	44	—	50
Acid sulfuric	40	290	—	—
Sodă calcinată	94	243	—	—
Îngrăşăminte :				
cu azot	191	330	—	1 600
cu fosfor	17	560	—	—
uree	—	17	—	—
Materiale plastice	1,3	8	16	30 — 40
Celuloză	14,8	48,5	78	200

În industria petrolieră, întrucît necesarul de produse se prevede a creşte la 2,5 mil. t în 1965, se vor intensifica simţitor lucrările de explorare şi exploatare. Forajul în adîncime va creşte de la 22 000 m — cît era în 1958 — la 135 000 m în 1965, iar forajul de exploatare de la 30 000 m — cît era în 1959 — la 60 000 m în 1965.

Comerţul exterior

Procesul continuu de dezvoltare a industriei s-a reflectat şi în structura comerţului exterior. În condiţiile unei creşteri a volumului comerţului exterior de 2,9 ori în 1958 faţă de 1939, valoarea exportului a crescut de la 0,1% în 1939 la 8,9% în 1958.

Deşi necesarul intern a fost în continuă creştere, producţia chimică bulgară a reuşit să mărească exportul de sodă, care constituie principalul articol de export. În fiecare an, gama produselor exportate creşte, prin adăugarea de noi produse. Printre produsele care se exportă se citează : acid sulfuric, sodă calcinată, carbid, alcooli din melasă, colofoniu şi terebentină. În 1955 s-au exportat 2 345 t sodă caustică (95%), iar în 1959 71 900 t. Exportul de sodă calcinată a atins 34 884 t. Din cauza cererii interne crescînde, în 1959 s-a sistat exportul acestui produs ; acesta va fi reluat în 1961, pentru a ajunge la 100 000 t în 1965. Exportul de colofoniu s-a triplat în perioada 1957—1959, atingînd un volum de 1 326 t. Asemănător a evoluat şi exportul de terebentină din lemn de brad şi de bicarbonat de sodiu.

Se constată, de asemenea, creşterea exportului de acizi graşi, sulfat de zinc, nicotină, lacuri şi vopsele, miniu de plumb, alb de zinc, penicilină şi streptomicină. În cursul celui de-al treilea plan cincinal se vor adăuga pe lista de export : clorura de calciu concentrată, sărurile de bariu, mangan şi fluor, bisulfitul de sodiu şi anhidrida ftalică. Tabela 8 cuprinde date cu privire la volumul produselor exportate.

Din cauza ritmului accelerat de dezvoltare a industriei bulgare, nevoile interne pentru numeroase produse chimice nu vor putea fi acoperite în întregime din producţia proprie. Importul de produse chimice se situa în 1952 la nivelul dinainte de război ; în 1959, acesta a fost depăşit cu 54%. Dezvoltarea industriei a adus importante modificări structurale în importul de produse chimice. Astfel, nu se mai importă sodă calcinată şi sodă caustică, acid clorhidric, carbid, colofoniu, uleiuri animale, lacuri şi vopsele, albastru ultramarin, alb de zinc şi glicerină.

În 1957, importul de sulfat de cupru s-a ridicat

Tabela 8

EXPORT

t

Produsul	1955	1956	1957	1958	1959
Sodă calcinată	34 739	31 203	30 365	34 884	—
Sodă caustică	345	4 519	6 055	6 906	6 120
Carbid	1 906	4 539	3 994	4 419	7 190
Colofoniu	488	564	692	969	1 326
Alcool din melasă	1 420	302	1 377	3 938	2 442
Terebentină	363	236	316	486	611
Carbonat de sodiu	1 418	4 668	5 051	4 950	—
Coloranţi de anilină	—	41	40	197	—
Îngrăşăminte	10 990	5 835	5 561	13 365	24 096

Tabela 9

IMPORT

t

Produsul	1955	1956	1957	1958	1959
Acid clorhidric	297	836	829	649	—
Sodă caustică	2 128	—	—	—	—
Sulfat de cupru	10 019	11 692	16 829	7 134	5 883
Săruri de crom	499	658	630	668	833
Fenol	294	369	581	683	1 108
Creozot	11 098	10 550	9 614	10 641	11 205
Extracte tanante	2 186	2 944	3 091	4 066	3 860
Coloranţi de anilină	572	448	623	796	802
Negru de fum	928	1 189	1 823	2 502	—
Îngrăşăminte chimice	45 000	105 000	145 000	120 000	624 000
Produse fito-farmaceutice	1 420	2 796	4 120	2 816	3 100

la 16 829 t, scăzînd apoi, pe baza creşterii producţiei proprii. În 1959 s-au importat 833 t săruri de crom, 1 108 t fenol, 2 502 t negru de fum. Necesarul de îngrăşăminte pentru agricultură este în continuă creştere, astfel încît, deşi producţia proprie este însemnată, importul creşte. În 1959 s-au importat 624 000 t îngrăşăminte chimice, din care 348 650 t îngrăşăminte cu azot. După 1965, cînd producţia de îngrăşăminte va ajunge la 1,6 mil. t, importul nu va mai fi necesar.

În ceea ce priveşte importul de produse fitofarmaceutice, în 1959 a fost atinsă cifra de 3 100 t, din care 389 t hexacloran şi 730 t DDT.

Dezvoltarea industriei textile a făcut necesar importul de coloranţi de anilină, din care s-au importat peste 800 t în 1959. Producţia de materiale plastice nu satisface necesarul, astfel încît în 1959 s-au importat 4 595 t. În tabela 9 se arată sortimentul şi volumul produselor importate.

R. P. Bulgaria importă cea mai mare parte a produselor chimice din U.R.S.S., R.D.G., R.S.C., Anglia, Belgia, Italia. În 1958, ea a importat, pe lîngă celelalte produse, 21 465 t hîrtie şi 14 696 t celuloză din U.R.S.S., R.S.C. şi Finlanda şi 1 000 t aluminiu din U.R.S.S.

Industria chimcă şi petrolieră are un rol important în dezvoltarea economiei naţionale — dezvoltare care se realizează în ritm din ce în ce mai rapid. Aceasta se poate înfăptui numai într-o ţară socialistă, unde toate realizările sînt puse în slujba ridicării permanente a nivelului de trai al celor ce muncesc.

Ultimul plan de stat al R. P. Bulgaria a fost mult depăşit, planul cincinal fiind realizat în linii generale în numai trei ani. Ajutorul multilateral acordat de U.R.S.S. şi colaborarea cu celelalte ţări socialiste contribuie din plin la succesele obţinute în anii de democraţie populară în toate ramurile economiei. Numai în industria chimică au fost construite cu ajutorul Uniunii Sovietice, pînă în anul 1959, 46 uzine şi instalaţii noi.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Industrie chimique belge, nr. 9, 1960, p. 1111—1113.
2. * * *, Nefteanoe hozeaistovo, nr. 11, 1959, p. 11—13,
3. * * *, BIKI, 24 decembrie 1960, A, B şi 17 ianuarie 1961, A, B.
4. * * *, Chemische Technik, nr. 5, 1960.
5. * * *, La rivista dei combustibili, octombrie, 1959, p. 748.
6. * * *, La chimica e l'industria, nr. 11, 1960, p. 1319.
7. * * *, Chemiker Zeitung, nr. 10, 1960, p. 346 ; nr. 11, 1959, p. 393.
8. * * *, L'industrie du pétrole, octombrie, 1960, p. 105.
9. * * *, Revue des produits chimiques, nr. 1270 şi 1271, 1960.
10. * * *, Probleme economice, nr. 9, 1959, p. 46.

BREVETE

PROCEDEU DE PREPARARE A SULFACETAMIDEI SODICE (Dosar 42 270)

Sulfacetamida, ca şi numeroase alte sulfamide, este insolubilă în apă. Datorită acestui fapt folosirea ca atare în terapeutică nu este posibilă şi este necesară trecerea ei în sare de sodiu solubilă, care poate fi administrată sub toate formele.

Prin lucrarea realizată de O. Leoveanu şi M. I. Cîrje se creează posibilitatea de a obţine uşor şi la rece, printr-un procedeu simplu, sarea de sodiu a sulfacetamidei.

Pentru trecerea sulfacetamidei în sare sodică, se dizolvă sulfacetamida în alcool etilic de 96° şi se tratează cu soluţie apoasă, alcoolică sau hidroalcoolică, de hidroxid de sodiu. Sarea de sodiu a sulfacetamidei, fiind insolubilă în alcool etilic, cristalizează şi este astfel separată prin filtrare.

Pentru trecerea sulfacetamidei în sare sodică, aceasta se tratează cu hidroxid de sodiu, în cantitatea stoechiometric necesară, şi se agită în continuare pînă la cristalizarea sulfacetamidei sodice. Cristalele sînt filtrate, spălate cu alcool şi uscate.

Prin aplicarea acestei inovaţii se realizează un procedeu simplu, rapid şi economic de fabricare a sulfacetamidei sodice, care înlătură consumul de cantităţi mari de solvenţi sau operaţiile de concentrare în vid, care necesită aparatură specială.

METODĂ DE CLORURARE ÎN MEDIU DE ACID CLORHIDRIC : Brevet U.R.S.S. nr. 126873/1960, cl. 12 *i*, 4.

Pentru clorurarea diverselor substanţe în mediu de acid clorhidric se foloseşte aparatură de tantal, — care este un material costisitor — sau de oţel, căptuşită cu plăci din grafit impregnat — ceea ce îngreuiază transferul de căldură, necesită repetate reparaţii şi duce la impurificarea produsului cu impurităţi provenite din uzura plăcilor de grafit.

Procedeul brevetat permite utilizarea titanului ca material de construcţie a aparaturii pentru procesele de clorurare în mediu de acid clorhidric, la temperatura de maximum 60°C şi o concentraţie de acid clorhidric de 20%. Pentru a împiedica coroziunea titanului la temperatura dată, procesul de clorurare este efectuat în prezenţă de clor molecular liber, în cantităţi de 0,3 g/100 ml HCl.

PROCEDEU DE OBŢINERE A ETANOLAMINEI : Brevet U.R.S.S. 132.639/1960 clasa 12 *g*, 3.

În prezent, în industrie, etanolamina se produce din amoniac şi oxid de etilenă, din care rezultă un amestec de amine.

Metoda descrisă permite obţinerea etanolaminei fără impurităţi şi nu foloseşte oxid de etilenă ; ea constă în saponificarea oxazolidon-1,3, sintetizat prin reacţia dintre cianamida de calciu şi etilenclorhidrină, urmată de precipitarea calciului cu bioxid de carbon. Randamentul metodei este de 90—94%.

OBŢINEREA NITROBUTILFTALATULUI : Brevet U.R.S.S. 130.887/1960, clasa 12 *o*, 5_{04}.

Folosirea esterilor acidului ftalic ca plastifianţi este cunoscută. În scopul lărgirii sortimentului, al obţinerii de noi plastifianţi din materii prime accesibile şi al scăderii preţului de cost, se propune obţinerea nitrobutilftalatului prin nitrarea directă a dibutilftalatului.

Nitrarea se efectuează la început numai cu exces de acid azotic, la 35—40°C, şi se continuă prin adăugarea de acid sulfuric la o temperatură care nu depăşeşte 30°C. La sfîrşitul reacţiei, temperatura masei este ridicată la 35—40°C. Amestecul se separă în două straturi. Stratul superior format din mononitrobutilftalat se separă, se spală cu apă pînă la reacţia neutră, se usucă şi se distilă în vid. Randamentul acestei metode este de peste 90%.

SESIUNI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE LA FILIALA REGIONALĂ ASIT BANAT — SECŢIA CHIMIE

În cadrul sesiunilor de referate tehnico-ştiinţifice organizate de filiala regională ASIT, în colaborare cu consiliul regional al sindicatelor şi sub îndrumarea comitetului regional de partid, membrii secţiei de chimie a filialei ASIT din regiunea Banat au contribuit la realizarea obiectivelor întrecerii socialiste conform Directivelor C.C. al P.M.R.

Au fost dezbătute o serie de probleme în legătură cu îmbunătăţirea calităţii produselor, insistîndu-se asupra indicilor tehnico-economici ai maşinilor, agregatelor, utilajelor, asupra sporirii durabilităţii şi desăvîrşirii finisajului produselor, astfel încît acestea să corespundă tot mai mult condiţiilor create de dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii. Cadrele tehnice au participat la şapte sesiuni de referate şi comunicări tehnico-ştiinţifice organizate în întreprinderile chimice din regiune. Cu acest prilej au fost prezentate 30 referate şi comunicări tehnico-ştiinţifice, direct legate de problemele actuale ale întreprinderilor respective, iar discuţiile purtate au manifestat interesul deosebit al celor 233 participanţi la sesiuni.

La această acţiune au participat cercurile ASIT „Solventul" cu 10 referate, „Gh. Doja" şi Distileria chimică nr. 2 — Margina cu cîte 5, întreprinderea „Dermatina" cu 4 referate, Fabrica chimică — Timişoara şi Fabrica chimică — Timiş cu cîte 3 referate. Printre lucrările care au avut la bază un studiu complex, original, se remarcă :

„Distilarea anhidridei ftalice în scopul îmbunătăţirii calităţii produsului finit" (ing. St. Ferenczy) ;

„Îmbunătăţirea calităţii **T.G.A.**" (ing. A. Martony) ;

„Obţinerea anhidridei ftalice din alte hidrocarburi aromate, afară de naftalină şi sinteza ei din **o**-*xilenă"* (ing. I. Krispin şi ing. L. Dan) ;

„Îmbunătăţirea fermentaţiei lactice prin adăugarea autolizatului de drojdie" (dr. ing. E. Kimmel şi A. Mihuţ) ;

„Posibilităţi de automatizare a procesului tehnologic la anhidrida ftalică" (ing. A. Mangiuca şi I. Stirban) ;

„Folosirea schimbătorilor de ioni la purificarea apelor glicerinoase" (ing. A. Kerschek) ;

„Îmbunătăţirea calităţii săpunurilor fabricate la «Gh. Doja»" (ing. Gh. Cioloca) ;

„Îmbunătăţirea calităţii produselor de nitrolacuri" (ing. R. Tamaş) ;

„Procedee aplicate pentru obţinerea unui oţet din vin calitativ superior" (Gh. Barbu) ;

„Asupra obţinerii unui acetat de butil de mare puritate, necesar fabricării becurilor fluorescente" (ing. M. Suvăţ şi ing. A. Holacsek) ;

„Asupra unui procedeu modificat de obţinere a acetatului de butil" (ing. R. Pappe şi ing. L. Bauer) ;

„Introducerea tehnicii noi — factor important în ridicarea calităţii şi a productivităţii muncii" (ing. I. Pop) ;

„Bunuri de larg consum la nivelul tehnicii mondiale (ing. L. Frekko) ;

„Îmbunătăţirea calităţii emulgatorilor utilizaţi pentru uleiuri de preparaţii" (ing. E. Maurer) ;

„Condensate de diciandiamină-formaldehidă ca auxiliar pentru industria pielăriei şi textilă" (ing. Gh. Simon) ;

„Factorii care determină nuanţarea şi calitatea galbenului de crom" (ing. Gh. Doicu) ;

„Eliminarea deficienţelor întîmpinate la fabricarea metabisulfitului de potasiu" (ing. Gh. Nicolin).

În cadrul discuţiilor purtate au fost formulate o serie de recomandări menite să contribuie la îmbunătăţirea calităţii produselor fabricate şi la introducerea tehnicii noi. Demne de remarcat sînt măsurile luate de „Solventul" pentru construirea unei instalaţii de distilare a anhidridei ftalice, măsurile luate de „Gh. Doja" pentru purificarea apelor glicerinoase cu ajutorul schimbătorilor de ioni, perfecţionarea metodei de obţinere a acetatului de butil în proces continuu la Distileria chimică nr. 2 — Margina, studiul extinderii metodei de sulfonare continuă la Fabrica chimică — Timişoara şi obţinerea unui hidroxid de aluminiu farmaceutic la Fabrica chimică — Timiş. Pe lîngă acestea a fost prevăzută o largă colaborare între fabrica producătoare de plastifianţi „Solventul" şi fabrica „Dermatina" prelucrătoare în vederea obţinerii de sortimente noi de plastifianţi şi a îmbunătăţirii celor existente.

★

Membrii cercului ASIT al Facultăţii de chimie industrială şi al Bazei de cercetări ştiinţifice a Academiei R.P.R. au participat la nouă sesiuni în cadrul lunii sesiunilor de referate tehnico-ştiinţifice. Membrii corpului didactic au avut 17 intervenţii în discuţii şi au susţinut şase lucrări originale de specialitate în cadrul uzinelor organizatoare ale sesiunilor. Printre acestea sînt : *„Factorii care influenţează calitatea silicocromatului bazic de plumb"*, *„Contribuţii la studiul substanţelor termoindicatoare"* şi *„Îmbunătăţirea calităţii furajului însilozat cu ajutorul culturilor de bacterii lactice"* — ale colectivului format din conf. dr. ing. E. Kimmel, asist. ing. R. Gropseanu, asist. ing. A. Onac, ing. Gh. Pantea şi A. Mihuţ; *„Semnalizator acustic şi optic cu plutitor"* şi *„Date asupra gazului rezultat la fabricarea butanolului"* de ing. V. Bibolaru.

În afara sesiunilor de referate tehnico-ştiinţifice au mai fost organizate schimburi de experienţă menite să contribuie la lărgirea orizontului tehnic al inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi. Astfel, Fabrica chimică — Timiş a făcut un schimb de experienţă în legătură cu fabricarea pigmenţilor luminiscenţi cu Facultatea de chimie industrială, catedra de industrii anorganice. În total au fost efectuate în această perioadă 33 schimburi de experienţă cu 27 participanţi ; aceste schimburi de experienţă au fost de un real folos şi au iniţiat o colaborare fructuoasă între membrii cercurilor respective.

Mişcarea de inovaţii a cunoscut în această lună un avînt deosebit, care a condus la îmbunătăţirea calităţii produselor şi a contribuit la realizarea de economii însemnate în producţie.

Membrii cercurilor ASIT au sprijinit activ conducerile întreprinderilor, prin antrenarea specialiştilor din ramura respectivă la elaborarea unor planuri în legătură cu îmbunătăţirea calităţii produselor şi a indicilor tehnico-economici.

Aplicarea consecventă şi promptă a metodelor tehnicii noi, în vederea perfecţionării procesului de producţie, a fabricării de noi produse şi a îmbunătăţirii calităţii produselor trebuie să constituie şi pe viitor obiective principale în activitatea cercurilor ASIT.

M. Septora

TEHNICA NOUĂ ÎN PRELUCRAREA ŞI UTILIZAREA CLORURII DE POLIVINIL

În zilele de 29—30 iunie a.c. a avut loc la Bucureşti, în sala ASIT din str. M. Eminescu nr. 8, un simpozion cu tema : *„Tehnica nouă în prelucrarea şi utilizarea clorurii de polivinil"*, la care s-au prezentat următoarele referate :

— Perspectivele dezvoltării industriei de prelucrare a materialelor plastice în R.P.R.

— Comportarea la prelucrare a clorurii de polivinil pe utilaje industriale.

— Clorurarea polietilenei de joasă presiune şi compoundarea cu clorură de polivinil.

— Alegerea stabilizatorilor pentru clorura de polivinil.

— Utilizarea clorurii de polivinil pentru protecţia anticorosivă ; adezivi pentru clorura de polivinil.

— Lucrări de verificare calitativă a ţevilor din clorură de polivinil rigidă, fabricate în R.P.R.

— Obţinerea foliilor din clorură de polivinil şi imprimarea acestora la Întreprinderea „Bela Brainer"-Timişoara.

— Contribuţia la fabricarea pielii artificiale şi a covoarelor pe suport textil din clorură de polivinil.

— Condiţii tehnice pentru amestecurile de clorură de polivinil utilizate la izolaţii şi mantale de conductoare şi cabluri electrice.

— Despre încercările mecanice, fizice şi chimice la unităţile prelucrătoare de clorură de polivinil.

La simpozion au participat tehnicieni şi ingineri, atît din industria preparativă şi de prelucrare a materialelor plastice, cît şi cei din industriile beneficiare, ca industria bunurilor de consum, electrotehnică, construcţii, instalatori, agricultură etc. Prezentarea referatelor a fost urmată de discuţii vii în jurul comportării materialelor utilizate pînă în prezent, a modului cum trebuie utilizate diversele piese din CPV şi a caracteristicilor lor.

DIN ACTIVITATEA INSTITUTULUI DE COMBINAŢII MACROMOLECULARE AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A U.R.S.S.

În ultimul timp, Institutul de combinaţii macromoleculare al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. a dezvoltat considerabil cercetările în domeniul fizicochimiei combinaţiilor macromoleculare. Un loc important revine studiilor teoretice şi cercetărilor experimentale asupra sintezei şi proprietăţilor polimerilor noi (polimeri termostabili, vitrificaţi, filabili, medicinali şi elastomeri). Au fost executate o serie de lucrări teoretice privind polimerizarea hidrocarburilor dienice, teoria sorbţiei, vitrificării şi recoacerii polimerilor etc.

Dezvoltarea lucrărilor asupra teoriei sorbţiei ionilor organici şi a sintezei noilor tipuri de răşini schimbătoare de ioni a permis elaborarea unor metode de purificare şi separare a antibioticelor.

Pe baza lucrărilor executate în cadrul institutului au fost proiectate şi construite o serie de uzine în U.R.S.S. şi în străinătate. Lucrările institutului au fost distinse cu medalii de aur şi argint la Expoziţia realizărilor economiei naţionale a U.R.S.S. din anul 1960.

Dintre lucrările efectuate în colaborare cu institutele departamentale se citează elaborarea metodelor de sinteză a cauciucurilor carboxilatice, introduse în practica fabricării anvelopelor auto. S-au elaborat şi introdus în practica industrială coagulanţi de mare eficacitate pentru industria minieră, pe bază de poliacrilamide. Polimerii solubili de acest tip se pot utiliza, de asemenea, ca agenţi de condiţionare şi fertilizare a solului.

S-a dezvoltat fabricarea fibrelor sintetice pe bază de alcool polivinilic, realizată din iniţiativa şi cu asistenţa tehnică a colaboratorilor institutului.

Cercetătorii institutului desfăşoară o vastă activitate editorială, publicînd în revistele de specialitate numeroase monografii şi articole.

Conferinţele ştiinţifice organizate de institut prezintă o importanţă deosebită pentru coordonarea cercetărilor în domeniul combinaţiilor macromoleculare.

Pe viitor Institutul de combinaţii macromoleculare îşi va axa activitatea pe cercetările în domeniul polimerilor filabili şi peliculogeni în scopul elaborării bazelor teoretice ale fabricării de fibre şi filme sintetice de calitate superioară. O importanţă deosebită se va acorda studiului polimerilor biologic activi.

ZILELE INTERNAŢIONALE CONSACRATE STUDIULUI APEI

Între 3 şi 7 iunie 1961 a avut loc la Liège reuniunea *„Zilele internaţionale consacrate studiului apei"*.

După şedinţa plenară, la care s-au discutat probleme teoretice generale, participanţii au studiat următoarele probleme : metale feroase şi neferoase, materiale pe bază de ciment, materiale pe bază de produse sintetice, mijloace de luptă şi protecţie împotriva coroziunii, schimbătorii de căldură, depozitele în trecerile forţate.

CONGRES INTERNAŢIONAL DE APARATE DE MĂSURĂ ŞI CONTROL

Între 9 şi 15 mai 1961 a avut loc la Paris un congres internaţional de aparate de măsură şi control.

Discuţiile au fost purtate în jurul temei centrale *„Noi progrese în domeniul măsurătorilor, controlului şi reglării automate prin îmbinarea tehnicii moderne mecanice, electrice, electronice, nucleare"*.

În cadrul congresului au avut loc zece şedinţe, cu următoarea ordine de zi : elemente noi în domeniul aparatelor de măsură, aplicaţii ale noilor procedee de măsură, înregistrarea şi interpretarea datelor, mărimile caracteristicilor fizice ale materialelor, controlul calităţii produselor, sisteme aservite şi elementele lor, reglarea, automatizarea.

CONSFĂTUIRE ASUPRA FIRELOR DE CORD DE MARE REZISTENŢĂ

Sub auspiciile Societăţii unionale de chimie „D. I. Mendeleev" a avut loc la Moscova consfătuirea asupra cercetărilor şi producţiei fibrelor chimice de mare rezistenţă destinate industriei de anvelope şi de articole tehnice din cauciuc.

La consfătuire au participat aproape 80 de delegaţi ai uzinelor de specialitate şi institutelor de cercetări ale industriei de anvelope şi industriei cauciucului şi fibrelor chimice, oameni de ştiinţă din Moscova, Leningrad, Vladimir, directori de uzine, reprezentanţi ai catedrelor de specialitate din învăţămîntul superior şi alţi specialişti.

La consfătuire s-au prezentat patru referate generale.

V. V. Korşak, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., a prezentat referatul intitulat *„Noi polimeri filabili"*, în care a subliniat necesitatea studierii amănunţite a termostabilităţii fibrelor chimice. El a prezentat, de asemenea, o serie de noi metode de sinteză a polimerilor filabili (stereopolimerizarea, ciclopolimerizarea, copolimerizarea în bloc, polirecombinarea, policondensarea interfacială).

Prof. N. V. Mihailov (VNIIV) a prezentat referatul *„Căile de obţinere a fibrelor superrezistente"* în care s-a preocupat de caracteristicile mecanice ale fibrelor chimice în funcţie de destinaţia lor. Pentru mărirea stabilităţii termice a fibrelor chimice, care se poate realiza pe seama măririi temperaturii de destrucţie, autorul recomandă utilizarea lărgită a antioxidanţilor şi adaosurilor care măresc termostabilitatea. Dintre condiţiile impuse noilor fibre termostabile şi superrezistente se menţionează în referat : forma liniară, greutatea moleculară ridicată,

polidispersia redusă, prezența termostabilizatorilor și plastifianților, prezența grupelor funcționale necesare reticulării fibrelor finite și structura amorfă a fibrelor.

V. F. Evstratov, candidat în științe tehnice (NISP) a prezentat referatul *„Condiții tehnice impuse cordului pentru anvelope auto"*, în care a scos în relief principalele probleme ale dezvoltării industriei de automobile a U.R.S.S. în perspectivă, arătînd că este necesară o prelungire a duratei de întrebuințare a anvelopelor de 1,5—2 ori. Dintre fibrele chimice noi utilizate la fabricarea anvelopelor se menționează merilul, cordul de capron ca substituent pentru viscoză și supercordul de viscoză, care au prelungit durata de utilizare a anvelopelor cu 25—50%.

S. E. Trușevici (NIR) a comunicat despre *„Cerințele impuse fibrelor cord pentru articolele tehnice de cauciuc"*, referindu-se la înlocuirea avantajoasă a cordului de bumbac prin cord de capron sau poliamide în curelele de transmisie pentru varistoare, mașini agricole etc. Cordul din fibre poliesterice este recomandat pentru articolele tehnice din cauciuc.

La discutarea referatelor generale au participat numeroși delegați.

O serie de specialiști s-au ocupat în intervențiile lor de fabricarea anvelopelor fără carcasă, de crearea de noi polimeri, de micșorarea gradului lor de polidispersie și de mărirea termostabilității lor.

Consfătuirea a constituit prilejul unui rodnic schimb de experiență și idei între specialiștii care lucrează în domeniul fabricării cordului superrezistent și termostabil.

CREȘTEREA PRODUCȚIEI INDUSTRIEI CHIMICE ÎN R. S. CEHOSLOVACĂ

Planul cincinal al R. S. Cehoslovace prevede pentru industria chimică ritmul cel mai rapid de dezvoltare, față de alte ramuri industriale. Această dezvoltare se manifestă în special în producția de cauciuc sintetic, fibre sintetice și materiale plastice. Producția de materiale plastice, de exemplu, se va mări de cinci ori pînă în anul 1965, ceea ce corespunde unei cantități de 13,7 kg pe cap de locuitor. Materialele plastice vor fi utilizate în viitor într-o măsură mult mai mare la construirea avioanelor, vapoarelor, vagoanelor și a mașinilor agricole, făcînd posibilă o economie de circa 100 000 t/an metale neferoase.

Se prevede, de asemenea, o producție de 105 000 t/an fibre sintetice de cea mai bună calitate, corespunzătoare unei producții de 7,4 kg pe cap de locuitor. Această producție întrece producția celor mai dezvoltate țări industriale.

Agricultura cehoslovacă va avea la dispoziție în anul 1965 de patru ori mai multe îngrășăminte chimice decît în prezent, lărgindu-se în special sortimentul de îngrășăminte combinate.

COLOCVIU ASUPRA PROBLEMELOR DOCUMENTĂRII ÎN CHIMIE

Amploarea luată de literatura de specialitate din domeniul chimiei — cu un număr de articole și cărți în jur de o sută de mii anual — ridică multe probleme de organizare și modernizare pentru asigurarea unei documentări rapide și eficace.

Pentru a fi dezbătute aceste probleme de actualitate, s-a organizat sub auspiciile Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată — IUPAC — din care face parte și ASIT — și ale Federației asociațiilor științifice și tehnice din Milano, un colocviu asupra documentării științifice și tehnice și a informării din domeniul chimiei, care va avea loc la Milano-Italia, în zilele de 9 și 10 noiembrie 1961.

Organizarea acestui simpozion internațional este asigurată de societățile și asociațiile științifico-tehnice din țara care găzduiește această interesantă manifestare de colaborare internațională: Societatea chimică italiană prin secția sa din Lombardia; Societatea italiană de științe farmaceutice și Asociația italiană de inginerie chimică, cu concursul centrului francez de schimburi și documentare tehnică.

Lucrările colocviului vor avea loc în noua „Casă a asociațiilor științifice și tehnice" din Milano.

Programul provizoriu al problemelor care urmează să fie incluse în ordinea de zi a lucrărilor colocviului cuprinde:

1. Publicarea documentelor

Stadiul actual al documentelor publicate din domeniul chimiei.

Noi metode de publicare.

Lipsuri semnalate în domeniul literaturii chimice în unele limbi.

Problema traducerilor.

2. Organisme de documentare și informare

Situația organismelor de documentare și informare publice și particulare în diverse țări.

Cooperarea între ele.

Metodele folosite pentru colectarea, trierea, recenzarea și difuzarea documentelor și ameliorarea acestor metode.

Punerea la dispoziția specialiștilor a documentelor.

3. Bibliografii curente și retrospective

Situația bibliografiilor chimice și perfecționarea lor.

Cooperarea între serviciile bibliografice.

Probleme privind punerea la punct și ținerea la zi a bibliografiei în mod continuu.

Noi sisteme de deservire bibliografică: indexe pe specialități restrînse.

4. Automatizarea în furnizarea informațiilor

Expunerea experiențelor realizate în curs de aplicare sau în stare de proiect privind codificarea automată a datelor, selecționarea și sortarea documentelor și livrarea informațiilor cu ajutorul procedeelor mecanografice și al calculatoarelor electronice.

Probleme de lingvistică și semantică și eventuala construire a unor mașini corespunzătoare.

CONGRESUL DE CHIMIE ANALITICĂ DE LA BUDAPESTA

Impetuosul progres al științei și tehnicii face adesea ca revistele și jurnalele științifice și tehnice să nu mai poată satisface în întregime schimburile de păreri asupra diferitelor probleme științifice actuale. Acestea au loc în măsură potrivită în cadrul congreselor. Conferințele și comunicările prezentate în cadrul unui congres permit discutarea personală a diferitelor teme între cei interesați, asigurînd, odată cu acest contact direct și prețios, și o valoroasă economie de timp. Totodată intervențiile suscitate de lucrări sînt foarte utile pentru auditoriu.

Aceste considerente au dus la organizarea de către Societatea chimiștilor unguri, cu sprijinul Secției de chimie a Academiei Ungare de Științe, a unui Congres de chimie analitică care s-a ținut între 24 și 29 aprilie 1961 la Budapesta sub auspiciile Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată. La Congres au participat peste 700 chimiști din 20 de țări: Anglia, Austria, Brazilia, R.P. Bulgaria, R.S. Cehoslovacă, Danemarca, Elveția, Franța. Republica Democrată Germană, Republica Federală Germană, India, Italia, R.P.F. Iugoslavă, Mexic, R.P. Polonă, R.P. Romînă, Suedia, R.P. Ungară, Statele Unite ale Americii și U.R.S.S.

De la noi din țară au participat delegați ai Academiei Republicii Populare Romîne (prof. C. Macarovici, Cluj și A. Carpov, Iași), delegați ai

Ministerului Învățămîntului și Culturii (prof. Tib. Golgoțiu, Iași, și conf. Gh. Facskó, Timișoara), delegați ai Consiliului Central ASIT — Secția chimie (ing. E. Beral și conf. V. Sahini), cum și ai unor filiale ASIT (în special filiala ASIT Timișoara).

Lucrările s-au desfășurat în cadrul unor conferințe plenare, ținute de personalități remarcabile ale chimiei cît și în cadrul celor 8 secții, pe specialități.

Conferințe în ședințe plenare

Subiectele abordate în cadrul plenarelor au fost dintre cele mai diferite ca domenii și mod de prezentare. Astfel, prof. dr. I. P. Alimarin (U.R.S.S.) a prezentat în conferința sa noile metode adoptate în ultimii ani de ultramicroanaliza anorganică. Folosirea microscopului și a diferitelor manipulatoare a permis operații cu volume foarte mici de soluții, deplasînd astfel cu cîteva ordine de mărime limita inferioară a accesibilității analitice.

Prof. dr. R. Belcher (Anglia) a tratat în conferința sa problema reactivilor specifici și selectivi folosiți în analiza anorganică, indicînd unele criterii de obținere a reactivilor colorimetrici și de precipitare și trecînd foarte sumar în revistă proprietățile analitice ale unor reactivi organici sintetizați în ultimii trei ani.

Prof. dr. G. Charlot a expus rolul reacțiilor chimice în soluție în ceea ce privește dezvoltarea actuală a chimiei analitice, reliefînd valoarea importantă a cercetării fundamentale de chimie fizică pentru rezolvarea problemelor analitice.

Prof. dr. Cl. Duval (Franța) a tratat studiul analitic prin termogravimetrie și prin spectrofotometria de infraroșu și al cîtorva reacții în fază solidă. Făcînd o prezentare a lucrărilor școlii sale, el a arătat că cercetarea spectrofotometrică în infraroșu completează bine pe cea termogravimetrică, punînd în lumină transformările ce au loc în rețeaua cristalină, la ridicarea temperaturii, fără modificarea greutății.

Prof. dr. L. Erdey (R.P. Ungară) s-a ocupat în conferința sa de o problemă asemănătoare, tratînd despre studiul termoanalitic al reacțiilor de descompunere, domeniu în care a adus numeroase contribuții.

Prof. dr. F. Feigl (Brazilia) a prezentat unele noi rezultate în domeniul analizei în picături. Creator al acestui domeniu al chimiei analitice, în care a și adus contribuții substanțiale, prof. dr. F. Feigl a primit, în cadrul ședinței de deschidere a Congresului, medalia Talanta, oferită de Uniunea internațională de chimie pură și aplicată.

În conferința sa, prof. dr. I. Gordon (S.U.A.) s-a ocupat de studiul proceselor de precipitare din soluțiile omogene, scoțînd în evidență multiplele aspecte fizico-chimice ale acestor procese.

Prof. dr. J. Heyrovsky (R.S. Cehoslovacă), laureat al Premiului Nobel, a prezentat, în conferința ce a ținut-o, aplicațiile analitice ale polarografiei oscilografice cu curent alternativ. Creator al metodei polarografice, prof. J. Heyrovsky a arătat că folosirea oscilografului și totodată a curentului alternativ permite extinderea metodei sale și la unele substanțe inactive în polarografia obișnuită. Totodată a făcut o expunere amplă a aplicațiilor la substanțe biologice și a prezentat un film referitor la tehnica polarografiei oscilografice în curent alternativ.

Conferința prof. dr. K. Jacimirszky (U.R.S.S.) a fost consacrată principiilor teoretice ale metodelor cinetice de analiză, printre creatorii cărora se numără. Bazată pe riguroase principii teoretice, metoda cinetică permite determinarea unor cantități deosebit de mici de substanță. În conferință s-a arătat că s-au putut determina pînă la 60 de atomi.

Prof. dr. W. Kemula (R.P. Polonă) a prezentat, în conferința ce a ținut-o, explicațiile electrodului cu picătură suspendată de mercur în chimia analitică. Metoda este comparabilă cu cea polarografică, dar are posibilități mult mai mari, ceea ce determină acordarea unei atenții sporite. În afară de dozări de ioni sau molecule în cantități extrem de mici, metoda electrodului cu picătură suspendată de mercur permite numeroase cercetări fizico-chimice, ca de exemplu : punerea în evidență a unor legături intermetalice, studiul naturii suprafețelor diferitelor amalgame, al interacțiunii cu soluțiile etc.

Conferința prof. dr. W A. West (S.U.A.) a fost consacrată semnificației analitice a chimiei coordinative. S-a făcut o trecere în revistă a numeroaselor moduri în care compușii coordinativi intervin în chimia analitică și totodată s-au indicat unele posibilități de viitor în acest domeniu.

Conferința prof. dr. E. Schulek (R.P. Ungară) a fost consacrată prezentării cîtorva contribuții ale cercetătorilor unguri în domeniul chimiei și analizei halogenilor și a compușilor interhalogeni.

Prof. dr. S. Veibel (Danemarca) a vorbit despre însemnătatea analizei funcționale organice în cercetare și învățămînt, insistînd asupra necesității corelării datelor analitice obținute pe diferite căi, pentru a se obține o imagine cît mai fidelă a structurii moleculei organice cercetate.

Prof. dr. W. F. K. Wynne-Jones (Anglia) a încheiat seria conferințelor plenare cu o interesantă expunere asupra importanței *p*H-ului în schimbarea dizolvantului. Problema fiiind de interes general, a arătat că modificarea *p*H-ului poate avea rezultate dintre cele mai diferite, datorită acțiunii sale asupra moleculelor ce reacționează asupra moleculelor dizolvantului, asupra diferitelor echilibre ce se stabilesc în soluție etc.

Lucrări pe secții

Secția I a cuprins problemele teoretice fundamentale ale analizei chimice ; lucrările prezentate, în număr de 17, au tratat probleme foarte variate. Dintre acestea, unele au fost consacrate unor teme generale. Astfel, trebuie menționată expunerea prof. N. Minczewsky din R.P. Polonă, despre *„Unele observații asupra analizei urmelor“*, în care discută critic, pe baza unui bogat material experimental, precizia și condițiile speciale, cum și aplicabilitatea metodelor spectrografice, fotometrice cu flacără și colorimetrice, expunerea prof. J. Bognar *„Asupra stadiului actual și a perspectivelor metodelor cinetice în chimia analitică“* și expunerea prof. L. J. Csányi *„Reacții induse în analiza chimică“* etc.

Alte lucrări s-au ocupat cu subiecte mai restrînse, [de ex. : cercetarea prin analiza termică și roentgenografică a reacției dintre trioxidul de wolfram și oxidul de carbon ; un studiu comparativ asupra metodelor de determinare a urmelor de cobalt pe diferite căi : spectrofotometrie, polarografie și spectrometrie gama), iar unele au prezentat metode analitice destinate unui element (molibden, taliu, zinc) sau studii referitoare la o metodă anumită (de ex. metoda cronometrică, analiza de vapori). Interes deosebit prezintă lucrările prof. Erdey și colaboratorilor săi referitoare la sisteme redox difenilaminice și un nou indicator redox pentru titrarea în soluțiile neapoase. De asemenea, trebuie remarcată expunerea prof. I. P. Alimar (U.R.S.S.) referitoare la folosirea acizilor fosfo-aromatici pentru determinarea elementelor rare. La această lucrare autorul s-a oprit asupra separării și determinării toriului, scandiului și zirconiului].

Secția a II-a a avut ca obiect utilizarea analitică a izotopilor și s-a bucurat în tot timpul lucrărilor congresului de o asistență numeroasă. Referatele de ansamblu, întocmite de Gy. Tölgyessy și L. Ladányi, au prezentat respectiv titrarea radiometrică automată și contribuții la efectul solventului și amestecurilor de solvenți în reacțiile de schimb izotopic (obținînd în acest mod o metodă pentru determinarea concentrației din viteza de schimb

izotopic). Lucrările prezentate în şedinţele secţiei au avut teme foarte variate; unele au fost consacrate analizei prin activare, ca de exemplu: rolul polarografului în analiza prin activare în proba de puritate a ţintelor destinate producţiei de radioizotopi, unele date asupra analizei prin activare a siliciului de înaltă puritate, determinarea conţinutului de seleniu în acidul nicotinic prin metoda analizei de activare cu neutronii; altele au tratat subiecte mai generale, ca de exemplu chimia analitică a preparării radioizotopilor sau determinarea conţinutului de clor în hidrocarburile clorurate prin absorbţia radiaţiei radioactive.

A fost prezentată o metodă pentru titrarea radiometrică cu indicator ^{110}Ag precum şi cîteva lucrări privind analiza cu radiaţii β.

Lucrările secţiei a III-a au fost consacrate chimiei complecşilor şi utilizării lor în analiză. Larga dezvoltare a complexometriei a făcut ca numeroase lucrări să aibă ca obiect studiul metodelor de analiză ale unui element sau reactiv. Astfel, au fost prezentate lucrări referitoare la dozarea ceriului, paladiului, apoi referitoare la reactivi ca tiron, daxim, rutin ş.a.

Cu deosebit interes au fost urmărite lucrările cu caracter de cercetare fundamentală în domeniul chimiei complecşilor. Astfel studiul stereochimic al unor complecşi metalici, determinarea polarografică a constantelor de stabilitate a unor complecşi ai bismutului şi aplicaţiile analitice respective, precum şi utilizările analitice ale metodei suprafeţei potenţiometrice.

Secţia a IV-a a reunit lucrări avînd ca subiect metodele analitice ale substanţelor organice. Referatul de ansamblu prezentat de prof. M. Jureîek a constituit o trecere în revistă a dezvoltării microanalizei cantitative elementare organice în anii 1956—1960. Lucrările expuse au avut caracter foarte divers: determinări calitative şi cantitative de diferite substanţe, separări de substanţe prin diverse metode, studiul unor amestecuri de substanţe prin cîteva metode. Au fost prezentate lucrări referitoare la metode analitice aplicabile anhidridei acetice, penicilinei, esterilor organici ai acidului fosforic, aminoacizilor, indigoului şi altor compuşi. Metodele folosite în determinări au fost cele considerate clasice, într-un singur caz utilizîndu-se spectrofotometria în infraroşu şi cromatografia.

În cadrul secţiei a V-a au fost prezentate lucrări referitoare la aplicaţii ale electrochimiei. Dat fiind numărul lor relativ ridicat şi oarecum specializarea lor, prezentarea a avut loc în cadrul a două subsecţii, una cuprinzînd lucrările referitoare la dozarea prin metode electrochimice (în general) şi cealaltă lucrările de polarografie.

În cadrul primei subsecţii s-au prezentat lucrări referitoare la determinarea punctului de echivalenţă, conductometria în curent continuu cu electrozi externi nepolarizabili, electroliza internă cu electrozi vibratori, titrarea potenţiometrică, analiza dielcometrică, utilizarea electrozilor-membrane.

Mai numeroase, lucările de polarografie au avut, în cea mai mare parte a lor, caracter de analiză sistematică, studiindu-se comportarea polarografică a diverşi compuşi organici şi minerali. Un interes deosebit l-au prezentat lucrarea referitoare la determinările cu electrod de mercur suspendat, apoi cea de cromato-polarografie şi cele care au prezentat studii asupra fenomenelor de electrod (adsorbţie şi cataliză).

Un număr ridicat de lucrări au fost prezentate în cadrul secţiei a VI-a, care a grupat contribuţiile din domeniul cromatografiei. Au fost expuse rezultate asupra metodelor de analiză bazate pe cromatografia de schimb de ioni şi de repartiţie pe hîrtie.

Deosebit de interesantă este tehnica separării bazată pe termodifuziunea pe hîrtie, prezentată de cercetătorii unguri E. Vámos şi Gy. Major. De asemenea, lucrarea cercetătorilor americani N. Brenner şi L. S. Ettre intitulată *„Caracteristicile cromatografiei capilare a gazelor şi aplicaţiile sale la analiza cantitativă"*. Cîteva lucrări au tratat probleme referitoare la mecanismele fizico-chimice ale proceselor de separare folosite de metoda cromatografică. Astfel au fost prezentate studii asupra reacţiilor redox ce au loc în coloana de schimbători de ioni şi urmărirea echilibrului ion-schimbător cu trasori radioactivi. Cele mai multe lucrări au tratat probleme particulare foarte variate, referitoare la dozarea unui anumit compus sau ion; de exemplu, au fost studiate separarea uraniului şi elementelor pămînturilor rare, a polifenolilor, a alchilpolimetacrilaţilor, a gazelor rare etc.

Secţia a VII-a a fost consacrată lucrărilor referitoare le metodele optice de analiză şi mai ales la spectroscopie. Numărul mare de lucrări a făcut ca ele să se desfăşoare pe trei subsecţii: *a*) metode de absorbţie; *b*) metode de emisie şi *c*) metode de fotometrie în flacără.

Lucrările primei subsecţii au început cu un referat de ansamblu prezentat de K. P. Stoljarov (U.R.S.S.) *„Cercetări analitice în domeniul adsorbţiei în ultraviolet"*, în care autorul se ocupă cu reacţiile „de culoare", bazate pe transformările de culoare din domeniul ultraviolet al spectrului în cel vizibil, domeniu în care a adus valoroase contribuţii în ultimii zece ani. În acest mod s-a putut stabili o nouă direcţie în analiza calitativă şi chiar cantitativă, dacă se execută determinări fotometrice. Au fost prezentate şi unele reacţii în picătură precum şi unele separări cu ajutorul electrolizei cu electrod de mercur.

Apoi au fost prezentate o serie de lucrări din diferite domenii ale spectroscopiei moleculare.

Astfel, din domeniul analizei spectrale în infraroşu s-au prezentat rezultatele lucrărilor efectuate la Institutul de cercetări pentru tehnologia agrochimică din Bratislava în legătură cu dozarea substanţelor cu efect pesticid. Un interes deosebit l-au prezentat rezultatele dozării diferiţilor izomeri.

Tot cu ajutorul spectrofotometriei în infraroşu s-a urmărit separarea cromatografică a unor derivaţi ai carbonililor de Co policentrici.

Numeroase lucrări au prezentat rezultatele cercetărilor din domeniul spectrofotometriei în vizibil şi ultraviolet, de ex. noi metode pentru dozarea cantităţilor de nitrat de ordinul microgramului, a molibdenului, zirconiului, uraniului, a amestecurilor de izomeri ai xilolului, a unor coloranţi (piniacianol şi verdele de pinocryptol), a unor nitrosoderivaţi aromatici etc.

O altă direcţie de cercetare prezentă în lucrările Congresului a fost cea a analizei luminiscente. După un referat general prezentat de Bozsevolnov (U.R.S.S.), s-au prezentat unele metode de dozare a Se, Ga şi Zr.

O şedinţă a secţiei a VII-a a fost consacrată spectrometriei de masă şi analizei roentgenografice.

Din primul domeniu au fost prezentate trei lucrări, referitoare la aplicarea metodei maximelor de ionizare pentru analiza spectroscopiei de masă a gazelor, aplicarea metodei analizei spectroscopiei de masă pentru determinarea solubilităţii gazelor şi cercetarea prin spectroscopia de masă a unei unităţi de distilare a aerului (tip Linde-Fränkel) pentru producerea oxigenului, toate contribuţii ale cercetătorilor unguri. Din cel de-al doilea domeniu a fost prezentată o lucrare de analiză roentgenografică a fosfaţilor naturali şi trei lucrări ale cercetătorilor cehoslovaci referitoare la determinări de structuri ale reţelelor cristaline la AlF_2, $[Cu(NH_3)_4]CO_3$ şi pervanadatul de amoniu.

Cea de-a doua subsecţie consacrată metodelor spectrale de emisie a avut loc în comun cu cea de-a VII-a consfătuire ungară de analiză spectrală în emisie. A fost prezentat la început un referat de către prof. Vörök din R.P. Ungară asupra stadiului actual şi a perspectivelor de dezvoltare ale metodelor analitice

automate optice şi de spectroscopie roentgen. Dintre problemele la care se refereau lucrările prezentate se pot desprinde următoarele direcţii importante, care pot da o imagine a cercetării ştiinţifice în acest domeniu :

— Cercetări de metodica analizei spectrale în emisie. Au fost prezentate rezultate referitoare la rolul contraelectrodului, la determinarea constantei de transformare X, analiza spectrală în cercetarea geochimică şi microbiologică, un generator de scîntei de înaltă frecvenţă pentru analiza spectrală a soluţiilor.

— Cercetarea purităţii materialelor, mai cu seamă a celor folosite în tehnica nucleară, materiale radioactive, substanţe care servesc drept ţinte etc.

— Cercetări referitoare la analiza spectrală în emisie a soluţiilor.

Ultima subsecţie a cuprins lucrările din domeniul fotometriei de flacără, la care, ca şi în celelalte cazuri, s-a prezentat la început un referat cuprinzînd o sumară trecere în revistă a problemelor rezolvate în ultimul timp în acest domeniu. Au urmat apoi cîteva comunicări referitoare la influenţa variaţiei fantei asupra determinărilor fotometrice în flacără, influenţa *p*H-ului asupra intensităţii de emisie a metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase în flacăra aer-acetilenă, acţiunea alcoolilor asupra acestor determinări, rezultate asupra absorbţiei atomare a sodiului şi determinarea fluorului pe cale flamfotometrică.

Secţia a VIII-a a cuprins lucrări de analiză chimică aplicată. Acestea au constituit o varietate largă de probleme analitice a căror soluţionare a fost obţinută atît prin mijloacele chimiei analitice clasice (metode volumetrice şi gravimetrice) cît şi ale analizei fizico-chimice (metode spectrofotometrice). De reţinut este faptul că s-a urmărit dozarea diferitelor elemente sau compuşi în anumite materiale, acolo unde de regulă sînt întîmpinate dificultăţi. Cîteva lucrări au tratat problema reactivilor destinaţi dozării unor elemente date.

În cadrul Congresului au fost comunicate şi cîteva lucrări ale unor cercetători romîni. Astfel, Gh. Facskó şi I. Rădoi (Timişoara) au prezentat în cadrul secţiei a V-a (metode electrochimice) comunicarea *„Electroliză internă cu electrozi vibratori“* o nouă metodă gravimetrică rapidă, care prezintă avantaje faţă de metoda de electroliză clasică prin faptul că diminuează puternic polarizaţia de concentrare, ceea ce duce la o separare mai rapidă, depolarizare catodică şi influenţează şi cementarea anodică.

În cadrul secţiei V-*b* (polarografie), A. Condrea, Gh. Ciuhandu şi M. Rosin (Timişoara) au prezentat comunicarea *„Determinarea polarografică a acidului dimercaptopropilftalamidic“*. în care arată efectul catalitic pe care-l prezintă acidul dimercaptopropilftalamidic şi derivaţii lui disulfonici în soluţii tampon de $CoCl_2$, resp. $[Co(NH_3)_5]Cl_2$ în prezenţa unui adaos de gelatină.

În comunicarea lor *„Determinarea urmelor de oxid de carbon în bioxid de carbon“* prezentat în cadrul secţiei a VIII-a (analize aplicate), Gh. Ciuhandu, G. Krall şi V. Ciuran (Timişoara) descriu o nouă metodă pentru determinarea oxidului de carbon din amestecul aer-bioxid de carbon, folosind drept reactiv o soluţie alcalină a unei combinaţii de argint a acidului *p*-sulfamidbenzoic, cu care monoxidul de azot formează un sol de argint colorat caracteristic. Se analizează influenţa celorlalte gaze existente în aer, cum şi limitele de concentraţie valabile pentru reuşita determinărilor.

Tot în cadrul secţiei de analize aplicate, D. Ceauşescu (Timişoara) a comunicat lucrarea *„O micrometodă pentru determinarea rapidă a iodului în sol“*, care reprezintă o modificare a metodei oficiale a „Association Official Agricultural Chemist“.

Comunicările colegilor noştri au avut bune aprecieri din partea asistenţei.

RECENZII

P. I. Markosov, V. I. Zaicenko, Z. I. Litiaeva: **Determinarea microimpurităţilor de oxid de carbon în etilenă.** *Zavodskaia laboratoria nr. 3/1961.*

A fost elaborată o metodă cromatografică de analiză a etilenei pentru determinarea microcantităţilor de CO (începînd de la 0 001%) şi simultan a altor impurităţi gazoase (metan şi hidrogen). Analiza cromatografică se realizează pe calea adsorbţiei unei cantităţi din gazul analizat pe cărbune activat, urmată de desorbţia fracţionată a componenţilor. Metoda a fost verificată industrial ; ea se pretează la un proces de lucru automatizat şi dă rezultate mai precise decît metoda cu hopcalit, folosită pînă în prezent.

I. A. Gorin, I. S. Gorin: **Influenţa suportului asupra activităţii catalizatorului format din două componente, folosit la hidratarea acetilenei.** *Jurnal obscei himii, nr. 11/1960, p. 3822.* Au fost folosite două serii de catalizatori, şi anume : una în care componenta activă a fost fosfatul de cupru iar cealaltă serie în care componenta activă a fost fosfatul de cadmiu. Drept suport au fost utilizaţi : fosfaţii de calciu, stronţiu sau bariu, piatra ponce, cărbunele activat şi silicagelul.

A putut fi astfel stabilit că numai fosfaţii metalelor alcalino-pămîntoase utilizaţi drept suport pot fi folosiţi la procesul de hidratare a acetilenei, deoarece se prezintă sub formă de cristale ionice. Acestea determină polarizarea suplimentară a apei adsorbite pe suprafaţa catalizatorului, uşurînd astfel reacţia dintre aceasta şi acetilena activată de către componenta activă a catalizatorului.

I. M. Malkin, G. F. Platonov şi alţii: **Prelucrarea zgurelor zincoase în cuptoare electrice.** *Ţvetnîe metalli, nr. 12/1960, p. 15—23.* Zgurele reci de la metalurgia zincului se prelucrau prin topire în cuptoare electrice şi tratarea lor în stare lichidă în instalaţii füming în vederea recuperării zincului şi plumbului ca oxizi metalici în instalaţii voluminoase de captare a prafului. Fierul din zgure rămîne şi nevalorificat.

Recent a fost elaborat un procedeu de tratare a zgurelor cu adaos de var numai în cuptorul electric, procesul de topire şi reducere volatilizantă a plumbului şi zincului avînd loc în acelaşi timp. Se reduce astfel mult volumul instalaţiilor de captare a prafurilor volatile cu Zn, Pb, Cd, Ag.

Rezultă o zgură săracă în metale utile, care poate şi folosită ca material de construcţie, şi o fontă cuproasă cu aur, care se poate prelucra pentru extragerea cuprului şi aurului.

N. V. Juriev: **Despre alegerea condiţiilor optime de lucru cu tuburile Venturi.** *Ţvetnîe metalli, nr. 12/1960, p. 23—28.* S-au efectuat cercetări pe scară semiindustrială cu tuburi Venturi, obţinîndu-se date referitoare la :

— modul de admisie şi traiectoria apei prin duzele dispuse în peretele confuzorului ;

— viteza gazelor în tub şi consumul de lichid ;

— rezistenţa hidraulică a tubului ;

— pregătirea preliminară a gazelor în scrubere, care are mare influență asupra regimului de lucru în condițiile specifice instalațiilor.

M. N. Rozov : **Metale de perspectivă pentru aparatura necesară în producerea intensivă a aluminei.** *Țvetnîe metallî, nr. 12/1960, p. 28—33.* Cercetările cu privire la coroziunea aparaturii folosite la producerea aluminei au condus la stabilirea unor relații pentru determinarea rezistenței și vitezei de coroziune a unor oțeluri aliate și aliaje în funcție de concentrația soluțiilor, temperatura și viteza agitării.

Ca materiale de perspectivă se indică nichelul, aliaje bogate în nichel, oțel carbon aliat și aliaje de nichel-cupru.

Ia. G. Goroscenko, D. L. Motov, G. V. Trofimov : **Atacul concentratelor de loparit, perovskit și sfen cu acid sulfuric.** *Țvetnîe metallî, nr. 12/1960, p. 38—42.* S-a cercetat atacul unor concentrate cu 30—45 84% TiO_2 ; 0,24—8,82% $(Nb\,Ta)_2O_5$; 0,46—28,03% $R_2O_3CuH_2SO_4$ și adaos de $(N/He)_2SO_4$.

Cel mai ușor a fost atacat concentratul de loparit (15—20 min) și ulterior cel de perovskit (25—30 min) și sfen (40—60 min) cu randamente de 99, 98 și respectiv 96%.

Concentratele s-au măcinat în proporție de 95% la granulația de 0,074 mm ; s-a lucrat la 220—300°C.

D. M. Cijikov, G. N. Zviadadze, V. N. Kosmuskaia : **Reacția dintre $TiCl_4$ și TiO_2 în prezența carbonului.** *Țvetnîe metallî, nr. 12/1960, p. 42—47.* Se studiază reacțiile posibile dintre $TiCl_4$ și TiO_2, produse care pot coexista în procesul clorurării concentratelor de rutil, ilmenit sau zgure titanifere :

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightarrow TiCl_4 + CO\ (CO_2).$$

Cercetările s-au efectuat într-o aparatură de laborator de brichete din TiO_2 și C, utilizînd ca liant o soluție de cauciuc în benzină. După trecerea $TiCl_4$ peste brichete la 900—1 200°C produsele reacției s-au condensat.

Ca produse ale reacției se formează $TiCl_3$ și CO :

$$TiO_n + nC + 3TiCl_4 \rightarrow 4TiCl_3 + 4CO.$$

Se indică posibilitatea producerii $TiCl_3$ prin această reacție în anumite condiții.

D. I. Lainer, G. M. Gobubțova : **Căile îmbunătățirii proprietăților termoelectrice ale aliajelor semiconductoare zinc-antimoniu.** *Țvetnîe metallî, nr. 2/1961, p. 69—74.* Transformarea energiei termice în energie electrică este realizată cu termoelectrogeneratoare, bazate pe utilizarea efectului termic produs în termoelemente, care folosesc ca materiale pentru fire aliaje semiconductoare. Unul dintre fire este de tip „electronic", celălalt de tip „goluri", iar legătura lor metalică este încălzită de la sursa de căldură. Capetele răcite cu aer sau apă sînt puse în legătură cu aparatul căruia trebuie să-i furnizeze energie electrică.

Diferența de 240—290°C între partea încălzită și capetele răcite este suficientă pentru asigurarea energiei necesare alimentării unui aparat de radio.

Ca materiale clasice pentru termoelectrogeneratoare sînt folosiți compuși intermetalici de ZnSb cu 35% Zn și 65% Sb și sulfură de plumb.

A fost studiată influența adăugării unor elemente ca Ag, Cd, Zn, Sn, Sb, Bi, Te, Si, Ge, Pb și s-a constatat că cele mai bune rezultate de îmbunătățire a proprietăților termoelectrice se obțin la adăugarea Cu, Ag, Ge (de mărire a electroconductibilității), Sn, Si (de mărire a forței electrotermometrice). Cele mai bune rezultate se obțin cu aliaje la care au fost adăugate deodată mai multe elemente Sn, Pb, Bi, Ca ca de exemplu : 35% Zn, 65% Pb, 2% Bi și 1,5% Sn din greutatea compusului ZnSb.

G. M. Itelson : **Pompe de titan sudate.** *Țvetnîe metallî, nr. 2/1961, p. 74—79.* Utilizarea pompelor confecționate din oțelul aliat Cr 18, Ni 12, M 3T, care costă 2 200 ruble, nu a dat rezultate bune la transportul soluțiilor provenite din procese hidrometalurgice, deoarece atît ele cît și altele cu 18% Cr și 25% Ni, care costă 525 ruble, ieșeau din funcțiune după 3—4 zile, respectiv 2—3 luni.

S-au experimentat pompe construite din titan marca BT1-1, care se forjează la căldură și se sudează ușor în atmosferă de argon, heliu sau amestec de heliu și argon.

S-au construit pompe cu o capacitate de 200 m^3/h, din tablă de 3—5 mm grosime, care costă 2 800 ruble.

Din datele obținute pînă în prezent, asemenea pompe — care funcționează din martie 1960 — vor putea funcționa 20 ani, ceea ce face să revină costul lor cu mult mai ieftin decît al celor din oțel aliat Ni-Cr, obținîndu-se o mare economie în realizarea proceselor hidrometalurgice.

M. G. Manvelian, A. G. Saiadian, A. A. Abramian, J. A. Mikallian, Z. E. Kapianțian : **Procedeu de descompunere a precipitatului alcalin-calcaros obținut în procesul prelucrării rocilor nefelinice prin procedeul hidrochimic.** *Țvetnîe metallî, nr. 2/1961, p. 56—61.* Precipitatul rezultat la tratarea nefelinelor $R_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ blochează cantități mari de alcalii (R_2O). Metodele existente de eliberare (regenerare) a acestora, bazate pe procese care au loc în autoclave cu adăugare de var la 18 at și 210°C, sau fără adăugare de var la 30 at și 235°C, impun folosirea unor aparate greoaie și se obțin soluții de concentrație redusă în alcalii (20—70 g/l Na_2O). Altă metodă de tratare cu soluții alcaline la 100°C timp de 10 ore necesită un consum mare de căldură și o durată mare a procesului.

Procedeul mai simplu propus de autori se bazează pe descompunerea precipitatului cu ajutorul acizilor slabi (CO_2) în mediu apos sau alcalin. Prin carbonatarea tulburelii de precipitat cu soluții alcaline, la un raport $\frac{L}{S} = (3,7—4) : 1$, are loc reacția de regenerare a alcaliilor :

$$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + CO_2 \xrightarrow{(H_2O \text{ sau sol. } Na_2CO_3)} \xrightarrow{(H_2O \text{ sau sol. } Na_2CO_3)} Na_2CO_3 + CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O.$$

În precipitat rămîne ~ 1% Na_2O, randamentul de extragere a alcaliilor fiind de 90—96,5%, reziduul putîndu-se folosi la fabricarea cimentului.

I. D. Reznik : **Fenomene de suprasuflare la topirea în cuptoarele verticale a minereurilor oxidice de nichel și a aglomeratului plumbos.** *Țvetnîe metallî, nr. 2/1961, p. 30—37.* La combinatul „Jujuralnikel" și Uzinele „Elektroțink" și „Ust Kamenogorsk" s-au efectuat cercetări asupra influenței cantității de aer 21—59 m^3/m^2 min și a gradului de îmbogățire a acestuia în oxigen (21—27%) asupra regimului de funcționare a cuptoarelor de topire. De asemenea, s-a experimentat și topirea zgurelor de convertizor în cuptoare verticale cu aer îmbogățit în oxigen (31,5% O_2). Au fost obținuți indici de topire mai buni și economie de cocs.

În cursul suflării unei cantități mai mari de aer au loc fenomene care dereglează stabilitatea aerodinamică a șarjei, ca urmare a măririi vitezei gazelor în zona temperaturilor maxime. Se recomandă următoarele măsuri pentru prevenirea acestor fenomene de suprasuflare :

— îmbunătățirea pregătirii șarjei prin îndepărtarea fracțiunilor mărunte și mărirea greutății ei specifice ;

— repartizarea omogenă a materialelor în cuptor ;

— existența unei cantități suficiente de cocs în focar ;

— scăderea înălțimii coloanei de material.

I. P. Gragerov, A. F. Levit: **Mecanismul oxidării aminelor aromatice şi a nitrosoderivaţilor cu acidul lui Caro.** *Jurnal obscei himii, nr. 11/1960, p. 3726.* Mecanismul de oxidare cu ajutorul acidului lui Caro a fost studiat amănunţit pentru reacţia lui Bayer—Villinger, care prevede o polarizare a legăturii nepoxidice O—O şi ruperea ei heterolitică

Deoarece există şi o altă posibilitate în ceea ce priveşte mecanismul acestei reacţii şi anume prin descompunerea acidului monopersulfuric cu radicali ($HO\bullet$ şi $HSO_4\bullet$), autorii au studiat amănunţit reacţia de oxidare a aminelor aromatice şi a nitrosoderivaţilor sub acţiunea sării de potasiu a acidului lui Caro, folosind metoda cu izotopi. Reacţiile au fost efectuate în mediu de H_2O^{18}, dovedindu-se că aceste oxidări au loc de asemenea după un mecanism ionic.

D. V. Krîlov, E. A. Fokina: **Proprietăţile catalitice ale noilor semiconductoare cu structura blendei zincoase.** *Jurnal fiziceskoi himii, 35, nr. 3/1961, p. 651—659.* A fost studiată descompunerea alcoolului izopropilic şi a hidrazinei în strat de adsorbţie pe catalizatorii de tipul GaAs, Ge_2Se_3, GaAs Ga_2S_3, Ga_2Te_3, CuBr. Au fost examinate regulile de variaţie a proprietăţilor catalitice în seria izoelectronică a germaniului şi a analogilor săi ; aceste reguli sînt valabile pentru cataliză în domeniul conductibilităţii proprii. La temperaturi joase, cînd pe GaAs şi Ga_2Te_3 a avut loc scăderea energiei de activare, este probabilă desfăşurarea catalizei în domeniul conductibilităţii, datorită impurităţilor.

V. P. Kondratiev, S. V. Gorbacev: **Metodă şi aparat pentru măsurarea conductibilităţii electrice şi a potenţialelor de polarizare în procesul de electroliză a soluţiilor apoase la temperaturi ridicate.** *Jurnal fiziceskoi himii, 35, 3 1961, p. 671—676.* A fost elaborată o metodă de menţinere constantă a compoziţiei soluţiilor apoase de electroliţi la măsurătorile efectuate la temperaturi ridicate. Metoda elimină influenţa fazei de vapori în cursul experienţelor. Se prezintă datele constructive ale autoclavei pentru măsurători electrice în soluţii apoase pînă la temperaturi de 340°C, precum şi metoda de confecţionare a celulelor de cuarţ, utilizate în cercetările la temperatură ridicată.

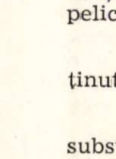
A. V. Topciev, B. D. Krenţel, L. L. Stoţkaia: **Combinaţiile complexe organo-metalice drept catalizatori de polimerizare a olefinelor.** *Uspehi himii, 30, nr. 4/1961, p. 462—492.* Se prezintă o serie de alchil-metale, complecşi organo-bimetalici, combinaţii organo-titanice, precum şi catalizatori organo-metalici, complecşi solubili de polimerizare a olefinelor, indicîndu-se caracteristicile lor fizico-chimice şi mecanismul de acţiune catalitică.

Autorii descriu, de asemenea, fenomenul interesant de iniţiere a polimerizării de către o serie de substanţe anorganice disperse (cuarţ, grafit, clorură de sodiu etc.), care duc la obţinerea unor polimeri cu greutate moleculară 20 000—30 000.

M. F. Şostakovski, E. P. Graceva, N. K. Kulbovskaia: **Metodele de sinteză şi proprietăţile esterilor vinilici substituiţi şi ale sulfurilor de vinil substituite.** *Uspehi himii, 30, nr. 4/1961, p. 493—516.* Se prezintă metodele principale de sinteză a esterilor vinilici substituiţi (sinteză din α-halogenalchenili, reacţii de vinilare, scindarea cetalilor şi acetalilor, descompunerea acizilor α,β-nesaturaţi substituiţi etc.) şi a sulfurilor de vinil substituite (vinilarea tiolilor, descompunerea mercaptolilor, descompunerea acizilor α,β-nesaturaţi substituiţi etc.). În continuare se descriu principalele proprietăţi fizico-chimice ale acestor compuşi, precum şi unele aplicaţii (în chimia macromoleculară şi în procesele de polimerizare şi copolimerizare).

V. P. Belonsov: **Căldurile de amestecare ale lichidelor. 1. Calorimetru pentru determinarea căldurilor de amestecare a alcoolului *n*-izopropilic cu apa.** *Vestnik LGU, Seria fiziki i himii, vol. 1. nr. 4/1961, p. 144—148.* Se descrie un calorimetru pentru determinarea căldurilor de amestecare a lichidelor la diferite temperaturi. Eroarea relativă a determinărilor nu depăşeşte ± 2%. Au fost măsurate căldurile de amestecare ale sistemului alcool *n*-izopropilic-apă la temperaturile de 25, 50 şi 75°C. Rezultatele concordă cu datele indicate în literatură.

I. G. Haskin: **Activitatea catalitică a siliciului şi cuprului la sinteza acidului cianhidric din amoniac şi metan.** *Ucrainskii himiceskii jurnal, 27, nr. 2/1961, p. 189—190.* În lucrare sînt prezentate rezultatele experienţelor de sinteză a acidului cianhidric din amoniac şi metan în prezenţa catalizatorilor elementari de siliciu şi cupru utilizaţi sub formă de pulberi cu granulaţie definită. Catalizatorul de cupru este mult mai activ decît siliciul. La un raport $NH_3 : CH_4 = 1{,}63 : 1$, temperatura de 980°C şi un timp de contact de 0,01 s, randamentul de HCN a atins valoarea de 8% (în cazul siliciului, lucrînd în aceleaşi condiţii, se obţin randamente de 0,18—1,64%).

I. E. Neimark, I. B. Sliniakova: **Proprietăţile adsorbante ale silicagelurilor, modificate cu dimetildiclorsilan.** *Ucrainskii himiceskii jurnal, 27, nr. 2/1961, p. 196—205.* A fost studiată reacţia dimetildiclorsilanului cu silicagelurile cu conţinut variabil de grupe hidroxilice şi umiditate adsorbită şi proprietăţile adsorbante ale acestor silicageluri. Procesul de hidrofobizare a silicagelului este determinat de reacţia alchilclorsilanului cu grupele hidroxilice, iar procesul de condensare a alchilclorsilanului, favorizat de prezenţa umidităţii adsorbite, duce la formarea unei pelicule polisiloxanice. S-a stabilit că creşterea conţinutului de radicali  în silicagel prin substituirea grupelor hidroxilice duce la micşorarea adsorbţiei apei, metanolului şi benzenului.

R. M. Beher, A. M. Koganovski, N. N. Kranihina, N. P. Mîşkina, P. N. Ţeran, I. A. Troianov, S. M. Şein: **Purificarea prin adsorbţie a apelor reziduale din industria coloranţilor de anilină de compuşii aromatici.** *Ucrainskii himiceskii jurnal, 27, nr. 2/1961, p. 268—273.* A fost elaborată o metodă de sorbţie pentru purificarea locală a apelor reziduale cu conţinut de nitrobenzen, nitrotoluen, nitroclorbenzen, nitrocrezoli, *p*-nitrofenol şi 2, 4, 5-triclorfenol. Ca adsorbant s-a utilizat cărbunele KAD cu mărimea granulelor de ~ 1,5 mm. Regenerarea cărbunelui a fost făcută prin suflare cu abur supraîncălzit, urmată de condensarea aburului şi separarea substanţelor desorbite.

D. Rysavy: **Oxidarea hidrocarburilor în prezenţă de inhibitori.** *Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 3/1961, p. 464—469.* Viteza de oxidare în prezenţa unui inhibitor determină durata perioadei de inhibare, în timpul căreia proprietăţile polimerului respectiv nu se schimbă. Studiind procesul de oxidare a polipropilenei în prezenţă de inhibitor (fenil-2-naftilamina) s-a putut confirma pe cale experimentală existenţa unei concentraţii-limită a acestui inhibitor, peste care — după cum a arătat pe cale teoretică Semenov — procesul de oxidare este staţionar. Pentru concentraţii de inhibitori peste cea limită, autorul a dedus o ecuaţie care redă influenţa acesteia asupra duratei perioadei de inhibare.

Pentru valorile limită ale concentraţiei fenil-2-naftilaminei a fost determinat raportul între constantele de viteză ale reacţiilor de creştere şi de rupere ale lanţului cît şi diferenţa energiilor de acţionare ale acestor două reacţii.

D. Rysavy, L. Balaban: **Influenţa catalizatorilor de polimerizare asupra vitezei de degradare a polipropilenei izotactice.** *Vîsokomolekuliarnîe soedinenia nr. 3/1961, p. 470—474.* Studiind influenţa catalizatorilor folosiţi la polimerizarea polipropilenei izotactice asupra stabilităţii acesteia, s-a determinat că sistemul de catalizatori $TiCl_3$—$Al(C_2H_5)_3$ în forma sa activă accelerează sensibil degradarea polimerului la 200°C.

Catalizatorii dezactivaţi în aer sau metanol nu au nici o influenţă asupra acestui fenomen într-un mediu inert. În mediu de oxigen însă, influenţa lor în ceea ce priveşte stabilitatea polimerului se manifestă atît în cazul unei polipropilene pure, cît şi al unui polimer amestecat cu un antioxidant.

N. S. Ţvetkov: **Cinetica polimerizării stirenului în prezenţa peroxidului de ftaloil.** *Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 3/1961, p. 408—413.* Iniţiatorii de tipul peroxidului de ftaloil prezintă particularitatea de a furniza, în urma descompunerii lor termice, biradicali. După unii autori, aceste particule active pot să adiţioneze la ambele capete moleculele monomere.

Mecanismul prin care peroxidul de ftaloil, sub forma sa polimeră, iniţiază reacţia de polimerizare a stirenului, nu este încă complet elucidat. În lucrarea menţionată, autorul aduce o valoroasă contribuţie în acest sens prin studiul cineticii acestui proces. Astfel, s-a stabilit că, în ciuda faptului că peroxidul de ftaloil este insolubil în stiren, viteza procesului de polimerizare în bloc depinde de rădăcina pătrată a cantităţii din acest iniţiator.

Creşterea conţinutului de peroxid de ftaloil determină scăderea gradului de polimerizare. Acest parametru creşte însă pe măsura avansării reacţiei de polimerizare, fapt care poate fi explicat prin scăderea concentraţiei iniţiatorului în timpul procesului de polimerizare.

P. S. Şantarovici, I. A. Sliapnikova: **Cinetica de polimerizare a hidrocarburilor cu legături duble conjugate. I. Polimerizarea fenil-acetilenei şi proprietăţile polimerilor.** *Vîsokomolekuliarnîe soedinenia, nr. 3/1961, p. 363—367.* Sinteza polimerilor cu duble legături conjugate este interesantă din punct de vedere atît practic cît şi teoretic. În sistemul cu duble legături conjugate electronii — π se pot deplasa liber de-a lungul lanţului polimer. O astfel de stare determină o mai mare stabilitate a legăturilor C—C şi o rezistenţă termică ridicată.

Studiind cinetica acestei polimerizări, autorii au stabilit că reacţia este de ordinul doi. Polimerizarea termică a fenilacetilenei se realizează prin două procese independente, iniţiate de doi centri de polimerizare (radicali) diferiţi din punct de vedere al structurii şi activităţii lor.

Viteza reacţiei de polimerizare termică a fenilacetilenei se exprimă prin următoarea ecuaţie:

$$\frac{-\alpha[C_8H_6]}{dt} = \alpha\, 8{,}16 \cdot 10^{-10}[C_8H_6]^2\, e^{-336700/RT}$$

B. V. Spivakovski, V. D. Zimina, L. S. Gavriliuk: **Determinarea urmelor de uraniu în roci şi ape naturale.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 4/1961, p. 390.* A fost elaborată o metodă pentru determinarea urmelor de uraniu în roci şi ape naturale. Pentru trecerea uraniului în azotat de uranil, solubil, care este extras apoi cu eter, proba analizată este tratată cu acid azotic. Extractul eteric este tratat cu fluorură de sodiu, iar eterul din amestec este distilat pe o baie de aer. Apoi se evaporă apa, se topeşte reziduul şi se determină conţinutul de uraniu (la concentraţii sub 0,001%), după luminiscenţa perlei, prin comparaţie cu perle etalon. La concentraţii mai mari, uraniul se dozează polarografic.

V. I. Ghinzburg, L. M. Flegontova: **Determinarea amperometrică a conţinutului total de grupe fenolice în răşini epoxi.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 4/1961, p. 392—394.* A fost elaborată o metodă amperometrică rapidă pentru determinarea cantităţilor mici de grupe fenolice libere în răşini epoxi. Titrarea amperometrică a grupelor fenolice este efectuată la polarograf cu o soluţie de bromură-bromat, folosind un electrod rotativ de platină. Metoda permite efectuarea analizelor tehnologice în serie. Durata unei determinări este de 15—20 min; eroarea metodei este 3—6%.

V. N. Dimitrieva, E. I. Novik: **Determinarea polarografică a metilacrilatului.** *Zavodskaia laboratoria, nr. 4/1961, p. 395—396.* A fost pusă la punct o metodă polarografică de determinare a metacrilatului în emulsie, în soluţia după polimerizare şi în polimerul final, format din copolimerul metilacrilatului cu stirenul. Drept soluţie de fond pentru polarografiere a fost folosită o soluţie 0,02 *n* de $(CH_3)_4NI$ în alcool metilic 50%. Eroarea relativă este $< \pm 2{,}5\%$.

E. A. Emelin, I. A. Ţafrin: **Metodă rapidă de determinare a grupelor hidroxilice ale poliesterilor.** *Plasticeskie massî, nr. 3/1961, p. 75—76.* Poliesterii polialcoolilor şi ai acizilor dicarboxilici conţin între 0,8 şi 1,5% grupe hidroxilice; ele au mai întotdeauna un caracter acid, datorită prezenţei grupelor acide libere. Dezavantajul majorităţii metodelor de determinare a grupelor hidroxilice constă în durata mare a analizei. Autorii au pus la punct o nouă metodă, care se bazează pe acetilarea cu anhidridă acetică a grupelor OH, în mediu de acetat de etil, folosind drept catalizator acid sulfuric. Excesul de anhidridă acetică, după transformarea acesteia cu apă în acidul respectiv, se titrează potenţiometric cu o soluţie 0.6 *n* KOH (soluţie în apă-alcool).

L. M. Kogan, B. A. Safrai, B. N. Dinsburg, S. L. Polinski: **Plastifianţi noi ignifugi pentru clorura de polivinil.** *Plasticeskie massî, nr. 3/1961, p. 67—69.* Se descrie sinteza unei noi clase de plastifianţi pentru clorură de polivinil, cu pronunţate proprietăţi ignifuge, care corespund şi din punct de vedere al stabilităţii la îmbătrînire. Aceştia se obţin prin esterificarea acidului 1, 4, 5, 6, 7, 7-hexaclorbiciclo-[2, 2, 1]-5-hepten-2, 3-dicarboxilic cu alcooli alifatici. A fost stabilit că compatibilitatea acestor esteri cu clorura de polivinil descreşte odată cu creşterea numărului de atomi de carbon în radicalul alifatic. Este interesant de remarcat că materia primă pentru obţinerea acestor noi plastifianţi — clorul şi hidrocarburile din petrol — este uşor accesibilă şi se găseşte în cantităţi suficiente.

I. M. Bilik, R. L. Globus, V. S. Brudz: **Sinteza difenilolpropanului.** *Plasticeskie massî, nr. 3 1961, p. 69—70.* 4,4'-dioxidifenildimetilmetanul (difenilolpropanul) este larg întrebuinţat în industrie, ca materie primă în fabricarea răşinilor epoxidice şi fenolice modificate, policarbonaţilor şi antioxidanţilor.

Una dintre metodele uzuale de obţinere a difenilolpropanului se bazează pe condensarea fenolului cu acetonă, în prezenţă de acid sulfuric. Autorii articolului propun o modificare a metodei; aceasta constă în efectuarea reacţiei în prezenţa unui amestec de acid sulfuric şi acid tioglicolic cît şi a alcoolului etilic, ultimul fiind introdus în proporţie de 15—20% în greutate faţă de fenol.

În felul acesta au fost obţinute produse de calitate superioară şi — ceea ce este mai important — rezultate reproductibile. Metoda propusă a fost verificată cu rezultate bune în condiţii industriale.

CĂRŢILE DIN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE PROGRAMATE SPRE PUBLICARE ÎN ANUL 1961 ÎN EDITURA MAŞGHIZ, MOSCOVA

V. A. Veselov: **Utilaj pentru prelucrarea materialelor plastice în produse (calcule termice).** Sînt prezentate noile metode de calcul termic pentru utilajul termic al secţiilor de prelucrare a materialelor plastice în produse (forme de presare de diferite feluri de încălzire, creuzetele maşinilor de turnat etc.). În carte se dau exemple de calcul al utilajului tip verificate în cîteva uzine.

A. I. Golubev: **Pompe cu labirint pentru industria chimică.** Sînt expuse rezultatele studiului teoretic şi experimental al unor pompe de un tip nou. Pompele cu labirint sînt destinate în special pentru pomparea mediilor utilizate în industria chimică la debite mici şi presiuni mari. Sînt prezentate date referitoare la utilizarea dispozitivelor tip labirint pentru etanşarea axelor de pompe (impelere).

A. D. Domanşev: **Calculul şi proiectarea aparatelor chimice.** Sînt prezentate datele fundamentale necesare calculului şi proiectării aparatelor tip (schimbătoare de căldură, coloane, aparate rotative etc.); este arătată influenţa diverşilor factori asupra construcţiei şi dimensiunii utilajelor; se dau indicaţii în vederea alegerii materialelor pentru proiectarea aparatelor chimice.

V. V. Krasnoiarski, F. M. Reznik: **Coroziunea şi protecţia metalelor.** Se prezintă bibliografia literaturii sovietice în domeniul coroziunii şi protecţiei metalelor, betonului armat şi materialelor plastice.

Z. B. Kantorovici: **Maşini pentru industria chimică.** Se descriu construcţiile centrifugelor, filtrelor, cuptoarelor chimice cu tamburi, agitatoarelor pentru lichide şi amestecătoarelor pentru corpuri friabile, precum şi cele mai complexe calcule mecanice pentru organele şi piesele acestor maşini.

V. V. Krasnoiarski: **Metoda electrochimică de protecţie a metalelor împotriva coroziunii.** Se expun bazele teoretice şi metodele de calcul al densităţii de protecţie a curentului şi potenţialului de protecţie, al parametrilor principali ai proiectării şi controlului asupra eficacităţii funcţionării instalaţiilor de protecţie împotriva coroziunii.

V. I. Sokolov: **Centrifuge industriale moderne.** Se descriu construcţiile moderne ale centrifugelor utilizate în industria chimică, metalurgică, alimentară, carboniferă, minieră, petrolieră şi în alte ramuri industriale; se descriu ultimele tipuri de balansiere, care asigură stabilitatea centrifugelor, şi procedee de determinare a puterii motoarelor electrice pentru centrifuge.

V. F. Platonov: **Lagăre din poliamide.** Se generalizează practica utilizării răşinilor poliamidice ca material pentru lagăre, în special pentru subansamble în frecare uscată, unde utilizarea poliamidelor dă efectul maxim.

Se examinează proprietăţile materialelor plastice, particularităţile proiectării, calculului şi exploatării lagărelor poliamidice. Se dau exemple de utilizare a lagărelor în diferite subansamble. În carte se acordă o atenţie deosebită problemelor prelucrării răşinilor poliamidice în produse.

Culegere de lucrări ale MÎHM sub redactarea lui S. N. Şorin: **Studiul şi calculul proceselor termoenergetice şi energochimice.** Sînt înfăţişate rezultatele cercetărilor teoretice şi experimentale şi calculul proceselor termoenergetice şi energochimice. În diverse articole se examinează metodele de cercetare experimentală asupra diverselor procese. Sînt date soluţiile analitice ale diverselor probleme şi exemple de proiectare şi sînt expuse metodele de calcul termotehnic şi energochimic al aparatelor şi instalaţiilor.

K. P. Şumski: **Condensatoare cu vid pentru construirea maşinilor chimice.** Se dau calculele şi construcţiile condensatoarelor cu vid utilizate la construirea maşinilor chimice, cu o trecere critică în revistă a tipurilor existente în U.R.S.S. şi în alte ţări; a fost elaborată teoria procesului de condensare a aburului în stare solidă, în condiţiile vidului înaintat şi în prezenţa impurităţilor gazoase; se descriu metode de calcul al condensatoarelor şi o construcţie principial nouă a condensatoarelor de mare randament pentru condensarea aburului în mediu rarefiat.

I. P. Almarin, M. M. Petrikova: **Ultramicroanaliza anorganică.** Editura Acad. de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1960. Aplicarea metodelor de micro- şi ultramicroanaliză, dintre care majoritatea sînt cunoscute de multă vreme, este de dată recentă. Cartea lui I. P. Almarin şi M. M. Petrikova generalizează lucrările efectuate în acest domeniu al chimiei analitice.

În primul capitol al cărţii, care are o importanţă principială şi teoretică, sînt indicate particularităţile ultramicroanalizei. Sînt trecute în revistă fenomenele întîlnite de experimentatori în cazul operaţiilor cu volume foarte mici de soluţii în vase capilare, precum şi căile care duc la înlăturarea sau diminuarea proceselor nedorite (evaporarea dizolvantului, adsorbţia de către pereţii vaselor etc.).

Descrierea aparatelor principale care servesc pentru efectuarea operaţiilor ultramicrochimice — micromanipulatoare, micropipete, microscop, recipiente — este cuprinsă în capitolul al doilea. Tot aici se dau indicaţii în legătură cu pregătirea, utilizarea şi calibrarea aparatelor.

Autorii examinează problemele analizei calitative în capitolul al treilea al lucrării. În baza unui număr mare de exemple foarte variate, se ilustrează particularităţile tehnicii experimentale la efectuarea şi urmărirea reacţiilor de viraj şi reacţiilor de precipitare.

Un interes deosebit prezintă capitolul al patrulea, în care sînt descrise aparatajul şi tehnica de separare a ionilor la scara ultramicroscopică. Se tratează amănunţit separarea prin electroliză, extracţie, distilare şi cromatografiere.

Al cincilea capitol se referă la cîteva probleme ale analizei calitative, la pregătirea obiectului pentru analiză; se dau exemple de ultramicroanaliză a aliajelor şi mineralelor.

În ultimul capitol, consacrat analizei cantitative, sînt date noţiunile despre aparatajul pentru analiza gravimetrică, volumetrică şi colorimetrică şi exemple concrete de determinări. Numeroase metode şi aparate sînt descrise de autor pe baza lucrărilor şi observaţiilor proprii.

Cartea cuprinde un număr însemnat de indicaţii practice valoroase şi este bine ilustrată.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga ţară, precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A.S.I.T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

CONFERINȚA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

Academia Republicii Populare Romîne, secția științe chimice, organizează, cu sprijinul larg al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Ministerului Invățămîntului și Culturii, între 4—8 februarie 1962, la București, prima „Conferință națională de chimie".

Tema generală a conferinței este :

CERCETAREA CHIMICĂ ȘI CONTRIBUȚIA EI ÎN DEZVOLTAREA DE PERSPECTIVĂ A INDUSTRIEI, AGRICULTURII ȘI SĂNĂTĂȚII ÎN R.P.R.

urmînd ca ea să se desfășoare în următoarele secții de specialitate :

1. Chimia fizică
2. Chimia și tehnologia anorganică
3. Chimia analitică
4. Chimia și tehnologia organică
5. Chimia farmaceutică
6. Chimia și tehnologia macromoleculelor
7. Chimia și tehnologia petrolului
8. Biochimia
9. Chimia agricolă și alimentară
10. Utilaje și instalații industriale de chimie.

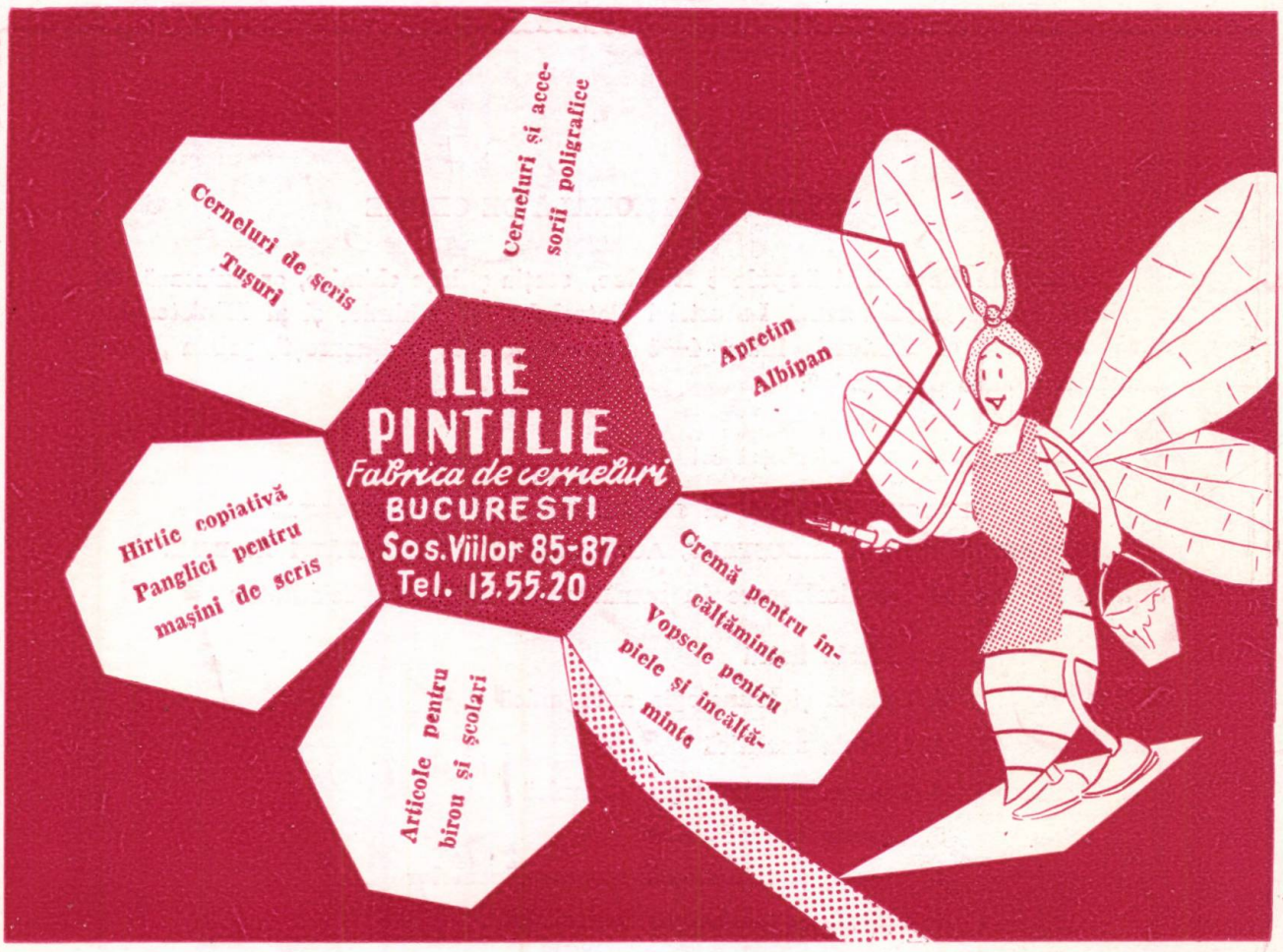
În ședințele secțiilor de specialitate vor fi susținute 1—2 rapoarte prezentînd dezvoltarea ramurii respective în R.P.R., iar în ședințele de comunicări științifice vor fi expuse rezultatele importante ale cercetării științifice.

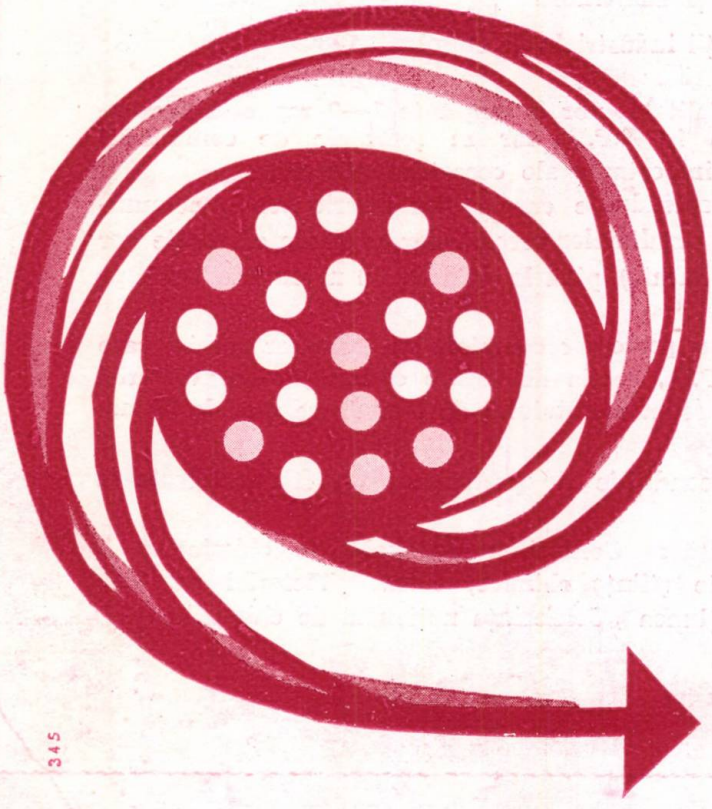
Institutele de cercetări și întreprinderile care se vor înscrie pentru comunicări sau prezentări de sinteză ale rezultatelor cercetărilor originale efectuate vor trimite rezumate (o pagină dactilografiată), pînă la data de 30 noiembrie 1961, pe adresa comitetului de organizare.

Persoanele care urmează să ia parte vor completa un formular special care poate fi ridicat de la Academia R.P.R., secția de științe chimice, calea Victoriei nr. 125 ; acesta va fi de asemenea predat comitetului de organizare pînă la 30 noiembrie 1961.

Alte informații privitoare la condițiile de participare vor fi comunicate la sfîrșitul lunii noiembrie a.c.

Orice corespondență în legătură cu Conferința națională de chimie va fi adresată Academiei R.P.R., secția de științe chimice, calea Victoriei nr. 125, București, telefon 16.01.70, cu mențiunea „Conferința națională de chimie".





helle aktive
Verstärkerfüllstoffe
für die
Gummi - Industrie

VN3 DUROSIL CALSIL
AKTIVATOR R AS7 TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

345

14

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

București

FABRICA DE MASE PLASTICE

BUCUREȘTI, STR. ZIDURI MOȘI 23,
RAIONUL 23 AUGUST
TELEFON 12.70.09 — 12.17.35

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații tehnico-sanitare, cu presiune de regim 10 kgf/cm² și 6 kgf/cm², în dimensiunile 12—90 mm diametru exterior.

ȚEVI DIN C.P.V. pentru instalații de scurgere (canalizări), cu presiune de regim 2,5 kgf/cm², în dimensiunile 32—110 mm diametru exterior, cu lungimi utile de 250—2000 mm.

ȚEVI C.P.V. înlocuitoare ale tuburilor electrice ușor protejate (I.P.).

UZINA de superfosfați și acid sulfuric

NAVODARI - CONSTANȚA

SUPERFOSFAT SIMPLU

SUPERFOSFAT GRANULAT

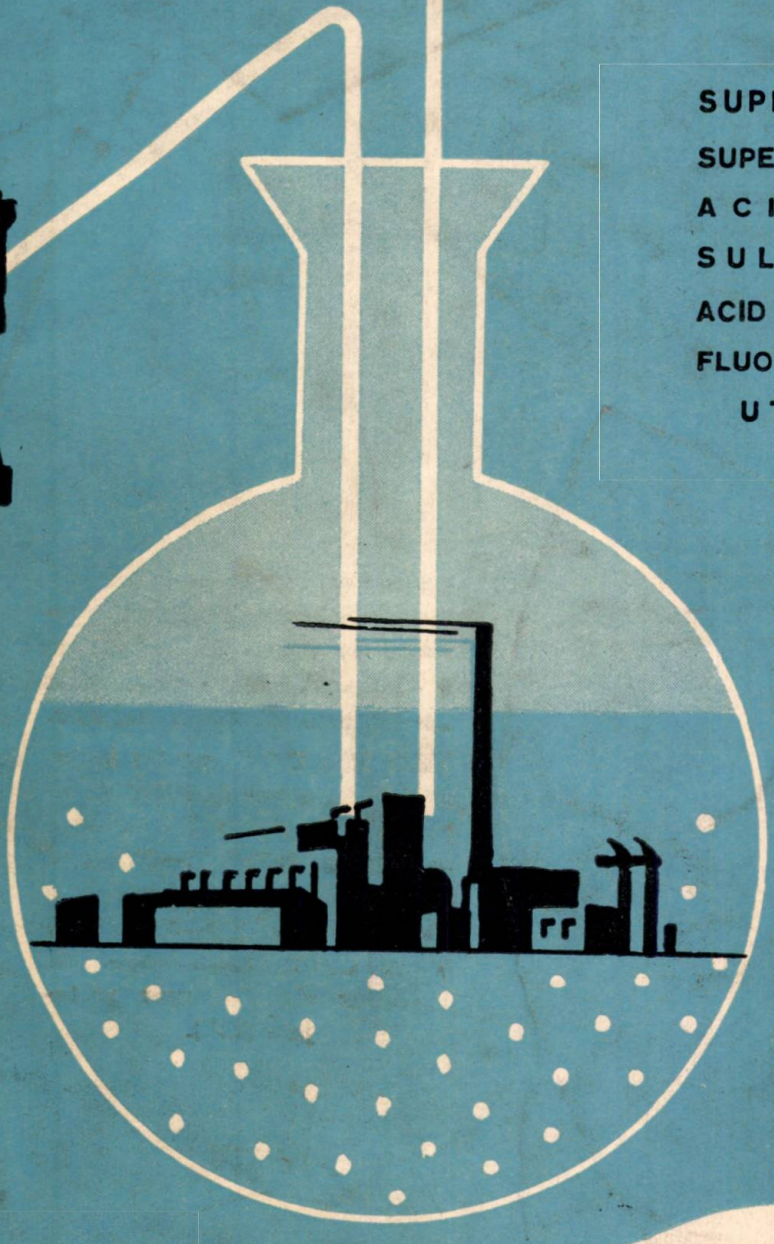
ACID SULFURIC

SULFIT DE SODIU

ACID SULFURIC CHIMIC PUR

FLUOROSILICAT DE SODIU

UTILAJ CHIMIC



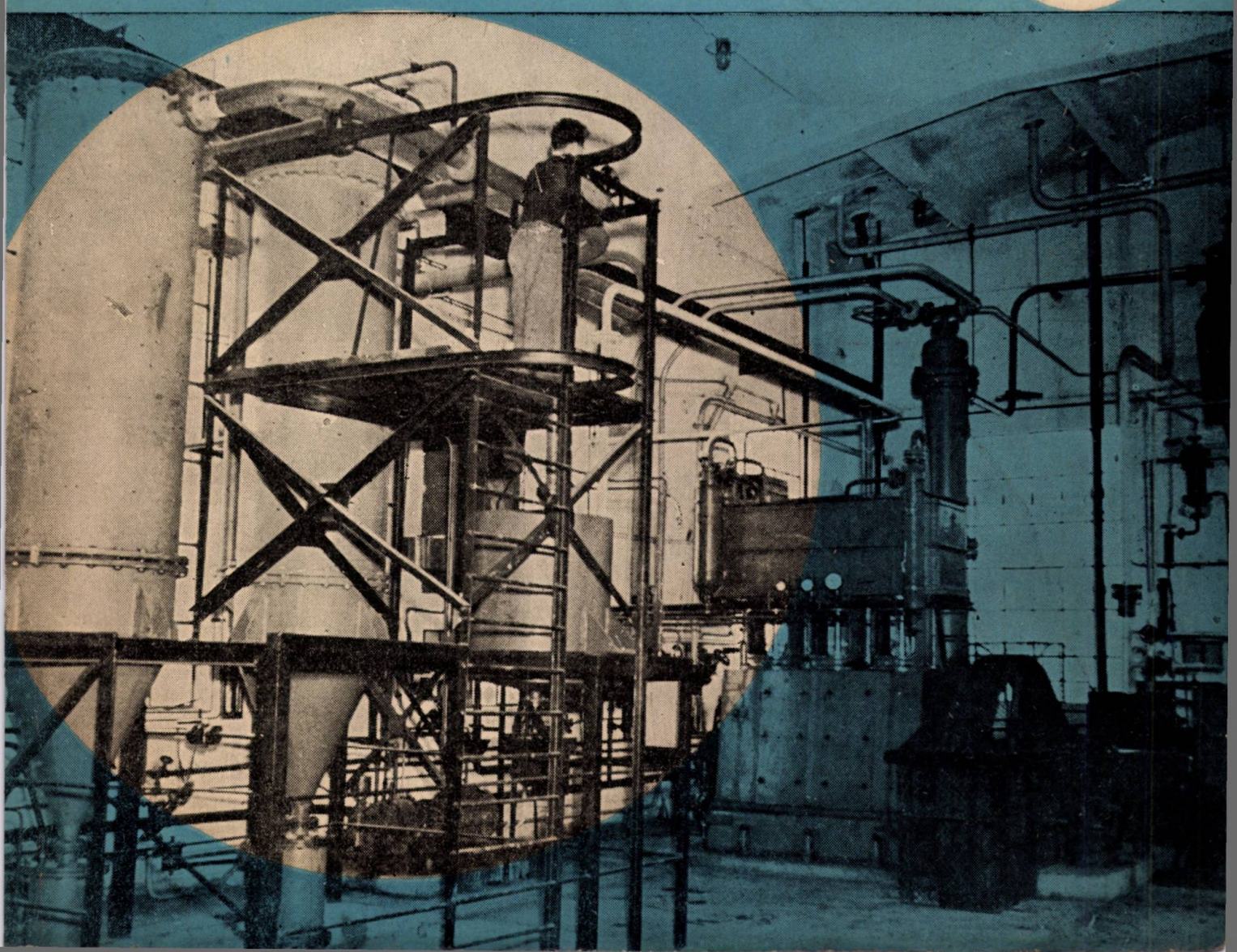
U.S.A.S.
NAVODARI

E. AHH6

REVISTA DE CHIMIE

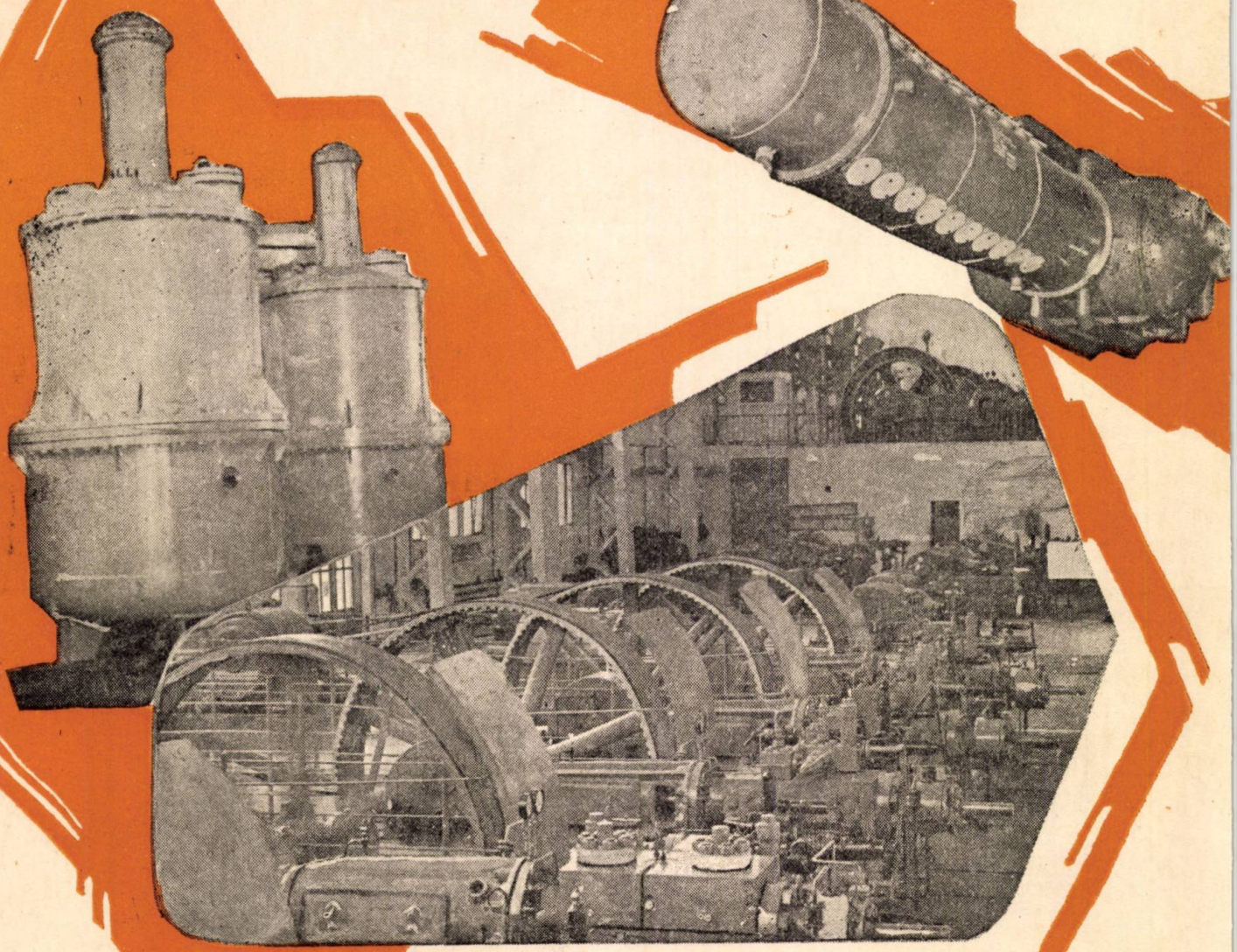
R

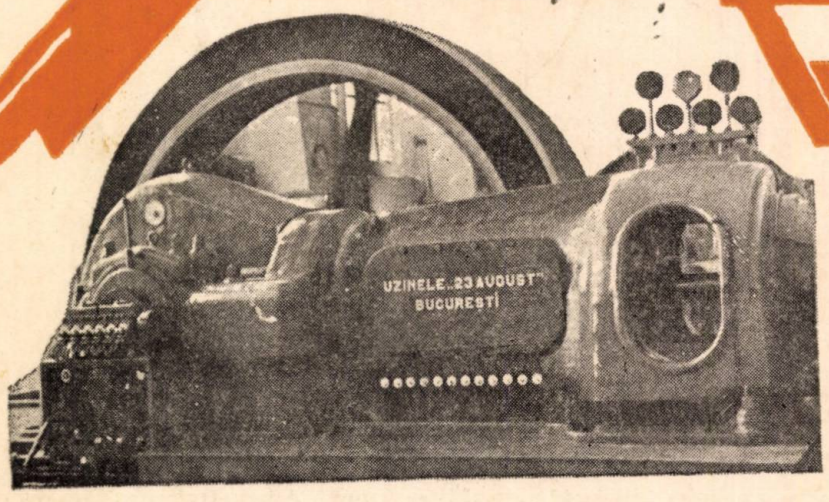
București, decembrie 1961, vol. 12, p. 695—758, nr. 12



UZINELE 23 AUGUST

execută:





Utilaje pentru industria chimică şi petroliferă

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de tipuri difer
- Coloane pentru industria petroliferă
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chim

Uzinele 23 August Bd. Muncii nr. 256 • Bucureşti • Tel. 21.60.30

123A

REVISTA DE CHIMIE
Vol. 12, nr. 12, decembrie 1961

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1963

CUPRINS

	Pag.
I. Hudea, Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov — o mare unitate modernă a industriei azotului din R.P.R.	695—699
M. Boerescu, Tendințe actuale și probleme de utilaj în tehnologia acidului azotic și azotatului de amoniu	701—705
C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu, Prepararea ^{131}I de activitate specifică ridicată.	706—708
I. Gavăt, I. Ciolan, Procedeu pentru fabricarea continuă a acidului sebacic și a alcoolului octilic din ulei de ricin	708—709
M. Sterghiu-Frimescu, D. Săndulescu, Spectroscopie chimică aplicată. I. Aparate spectrale	710—717
ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI	718—719
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER	
St. Mihalka, Ridicarea sensibilității determinării elementelor volatile din produsele miniere prin folosirea electrodului rotativ de taler.	720—722
LABORATOR	
P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, E. Cristurean, Cloritul de sodiu oxidant în chimia analitică cantitativă. Nota V. Folosirea cloritului de sodiu la dezagregarea minereurilor sulfuroase	723
L. Murea, B. Wermescher, H. Beral, Aplicarea metodei de titrare amperometrică cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor. II. Studiul amperometric al condițiilor reacției de bromurare prin substituție, cu aplicare la rezorcină	723—726
D. Negoiu, M. Bumbac, Determinarea polarometrică a plumbului cu acid picrolonic	727—728
CRONICĂ	729—734
SCURTE COMUNICĂRI	
R. Vasiliev, E. Șișman, M. Mangu, Dozarea vanilinei în mediu neapos.	735
C. Vasilescu, A. Spineanu, Acidul dibromantranilic reactiv pentru dozarea gravimetrică a plumbului	735—736
R. Vasiliev, M. Mangu, E. Șișman, Dozarea ftalilsulfatiazolului în mediu neapos	736—737
R. Socolovschi, Asupra dozării titanului cu ajutorul acidului cromotropic,	737—738
D. Cornilescu, T. Wexler, Sinergisme de stabilizatori pentru CPV, fabricate în R.P.R.	738—739
DOCUMENTARE	740—743
INFORMAȚII ECONOMICE	744—746
RECENZII	747—750
Index alfabetic pe autori și pe probleme pentru anul 1961	750—752
Către autori	754—756

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, Laureat al Premiului de Stat, ing. L. Claudian, conf. I. Drimuș, Laureat al Premiului de Stat, ing. V. Hossu, ing. R. Mihail, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat prof. dr. I. V. Nicolescu, prof. dr. ing. Cr. Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. Th. Sorin, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al Uzinelor chimice Rișnov

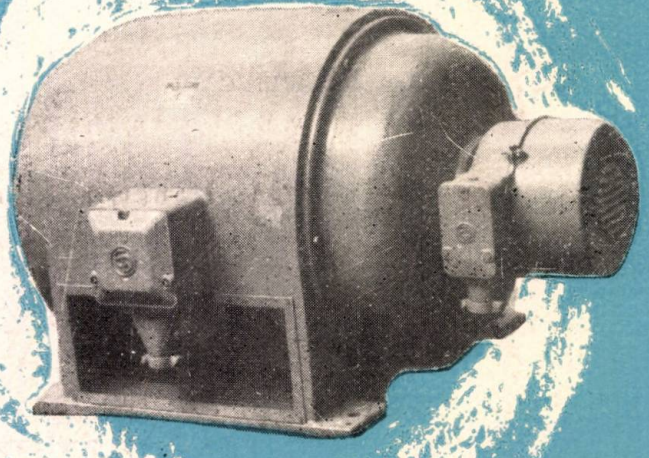
Silicagel

SiO_2 Amorf

Mijloc ideal de uscare și conservare

PENTRU :

— MAȘINI ȘI APARATE DE PRECIZIE.
— ORICE FEL DE MATERIALE TEXTILE, PIELĂRIE, ALIMENTE, ETC. EXPUSE DEGRADĂRII PRIN UMEZEALĂ.



APĂRĂ DE RUGINĂ, MUCEGĂIRE, PUTREZIRE ȘI ALTE EFECTE DĂUNĂTOARE, PROVOCATE DE UMIDITATE.

Se poate regenera ușor prin simpla încălzire fără pierdere.

UPSOM

PRODUS AL UZINELOR DE PRODUSE SODICE OCNA MUREȘ

E 1HH6

1883

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. Худя, Комбинат азотных удобрений в Рознове — большое современное предприятие азотной промышленности в РНР	695
М. Боереску, Современные направления и проблемы оборудования в технологии, разбавленной азотной кислоты и азотнокислого аммония	701
К. Киотан, И. Дема, П. Т. франгопол, Е. Гырд, В. Войку, Получение 131 I с высокой удельной активностью	706
И. Гавэт, И. Чиолан, Процесс непрерывного производства себациновой кислоты и октилового спирта из касторового масла	708
ИЗВЕСТИЯ С ПРЕДПРИЯТИЙ	718
ОТДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА	
Ст, Михалка, Повышение чувствительности определения летучих элементов из горных пород, используя тарельчатый вращающийся электрод	720
ЛАБОРАТОРИЯ	
П. Спаку, М. Брезяну, К. Георгиу, Е. Кристурян, Хлорит натрия — окислитель, используемый в аналитической количественной химии. У. Использование хлорита натрия при разложении сернистых минералов	723
Л. Муря, Б. Вермешер, Х. Берал, Применение методов амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами для контроля медикаментов. II. Амперометрическое изучение условий реакции замещенного бромирования на примере резорцина	723
Д. Негою, М. Бумбак, Полярометрическое определение свинца с пикролоновой кислотой	727
ХРОНИКА	729
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Р. Васильев, Е. Шишман. М. Манчу, Определение ванилина в безводной среде	735
К. Василеску, А. Спиняну, Дибромантраниловая кислота — реактив для весового определения свинца	735
Р. Васильев, М. Манчу, Е. Шишман, Определение фталилсульфатиазола в безводной среде	736
Р. Соколовский, Об определении дозировки титана при помощи хромотроповой кислоты	737
Д. Корнилеску, Т. Векслер, синергисты стабилизаторов для поливинилхлорида, изготовленных в РНР	738
ДОКУМЕНТАЦИЯ	740
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ	744
РЕЦЕНЗИИ	747

И. Худя: **Комбинат азотных удобрений в Рознове—большое современное предприятие азотной промышленноости в РНР.**

Комбинат азотных удобрений в Рознове, спроектированный одним из специализированных институтов СССР, представляет в нашей стране предприятие большой производительности азотной промышленности, основанное на передовой технологии, снабженное машинами и оборудованием большой производительности и в основной своей части автоматизировано. В работе описано несколько элементов новой техники, использованные в проектах цехов производства аммиака, разбавленной азотной кислоты, азотнокислого аммония и мочевины, которые отличаются от существующих производств на других химических комбинатах нашей страны.

Rev. Chim. 12, 12, p. 695
Д. К. 631.842

М. Боереску: **Современные направления и проблемы оборудования в технологии разбавленной азотной кислоты и азотнокислого аммония.**

Обсуждаются вопросы современной технологии и вопросы строительства оборудования необходимого для производства азотной кислоты и азотнокислого аммония; указываются улучшения, внесенные в существующие установки и обсуждаются наиболее подходящие технологические процессы и оборудование, которые будут использованы на вновь строящихся в нашей стране заводах.

Rev. Chim. 12, 12. p. 701
Д. К. 661. 56 : 661. 525

К. Киотан, И. Дема, П. Т. Франгопол Е. Гырд, В. Войку: **Получение 131 J с высокой удельной активностью,**

Получен 131 J,без носителя, с высокой удельной активностью (18—15 мс/мл.) в режиме прерывистого излучения. Метод основан на излучении TeO_2 в течение 20 — 40 дней с отгонкой обычными способами образовавшегося радиоиода. Представлены улучшения, внесенные в метод путем концентрирования дистиллята, что привело к получению удовлетворительных выходов (75 %), но с повышенной удельной активностью, еще не указанной в литературе для подобных условий.

Rev. Chim. 12, 12, p. 706
Д. К. 546. 15 : 539. 14

Л. Муря, Б. Вермешер, Х. Берал: **Применение методов амперометрического титрования с двумя индикаторными электродами для контроля медикаментов. II. Амперометрическое изучение условий реакции замещенного бромирования на примере резорцина.**

Из результатов испытания следует, что амперометрический метод может быть применен для прямого титрования резорцина с погрешностью ± 0,09 % для макротитрования и ± 1,08 % для микротитрования. Метод представляет интерес в особенности при микроопределении, где ошибка на много меньше, чем в других известных микрометодах. Настоящее исследование послужит применению амперометрического метода для определения других медикаментов с раствором бромата калия.

Rev. Chim. 12,12,p. 723
Д. К. 547,562.2 : 545.3

INHALTSVERZEICHNIS

I. Hudea, Das Kombinat für Stickstoffdüngemittel in „Roznov", eine grosse moderne Anlage der Stickstoffindustrie in der R.V.R. 695

M. Boerescu, Gegenwärtige Tendenzen und Probleme hinsichtlich der Ausrüstung in der Technologie der verdünnten Salpetersäure und des Ammoniumnitrats. . 701

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu, Die Herstellung von ^{131}J mit hoher spezifischer Aktivität 706

I. Gavăt, I. Ciolan, Kontinuierliches Herstellungsverfahren der Sebazinsäure und des Oktanols aus Rizinusöl 708

NACHRICHTEN AUS DEN BETRIEBEN 718

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

Şt. Mihalka, Die Steigerung der Empfindlichkeit der bei der Bestimmung sich leicht verflüchtigenden Elemente in Erzprodukten durch Anwendung der drehbaren Tellerelektrode. 720

LABORATORIUM

P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, E. Cristurean, Natriumchlorit, als Oxidantionsmittel in der quantitativen analytischen Chemie. V. Die Verwendung des Natriumchlorits bei der Zersetzung der schwefelhaltigen Erze 723

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral, Die Anwendung der amperometrischen Titrationsverfahren mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. II. Das amperometrische Studium der Bedingungen der Bromsubstitutionsreaktion mit Anwendung des Resorcins 723

D. Negoiu, M. Bumbac, Die polarometrische Bestimmung des Bleies mit Pikrolonsäure 727

CHRONIK 729

KURZBERICHTE

C. Vasiliev, E. Şişman, M. Mangu, Die Dosierung des Vanillins in wasserfreiem Medium 735

C. Vasilescu, A. Spineanu, Die Bromanthranylsäure, ein Reagens für die gravimetrische Dosierung des Bleies 735

R. Vasiliev, M. Mangu, E. Şişman, Dosierung des Phtalylsulphathiazols in wasserfreiem Medium 736

R. Sokolovschi, Über die Bestimmung des Titans mittels Chromotropsäure . . 737

D. Cornilescu, T. Wexler, Synergisme für die in der R.V.R. hergestellten Stabilisatoren für C.P.V. 738

DOKUMENTIERUNG 740

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 744

BUCHBESPRECHUNGEN 747

I. Hudea: **Das Kombinat für Stickstoffdüngemittel in Roznov, eine grosse moderne Anlage der Stickstoffindustrie in der R.V.R.**

Das Kombinat für Stickstoffdüngmittel in Roznov, stellt für unser Land eine hochleistungsfähige Einheit der Stickstoffindustrie dar, die auf einer fortgeschrittenen Tehnologie fusst, mit hochproduktiven Maschinen und Ausrüstungen ausgestattet und in bedeutenden Masse automatisiert ist. Im Aufsatz werden einige Elemente der neuen Technik beschrieben, die in die Projekte der Fabrikationsabteilungen für Ammoniak, verdünnte Salpetersäure, Ammoniumnitrat, und Harnstoff eingeführt wurden und die sich durch die Produktionsweise von denen in anderen Chemiekombinaten unseres Landes eingeführten, unterscheiden.

Rev. Chim. 12, 12, p. 695
D.K. 631, 842

Gegenwärtige Tendenzen und Probleme hinsichtlich der Ausrüstung in der Tehnologie der verdünnten Salpetersäure und des Ammoniumnitrats.

Der Aufsatz behandelt Fragen der modernen Technologie und des Baues der notwendigen Ausrüstung zur Herstellung der Salpetersäure und des Ammoniumnitrats. Ferner werden die Verbesserungen der bestehenden Anlagen dargelegt und der tehnologische Prozess und die geeignetesten Ausrüstungen erläutert, die in die neuen Fabriken, deren Bau in unserem Lande vorgesehen ist, eingeführt werden sollen.

Rev. Chim. 12, 2, p. 701
D.K. 661.56:661.252

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu: **Die Herstellung von ^{131}I mit hoher spezifischer Aktivität.**

Es wurde trägerfreies ^{131}I von hoher spezifischer-Aktivität (8—15 mC/ml) unter intermitenter Strahlung bereitet. Das Verfahren beruht auf der 20—40 tägigen Betrahlung des TeO_2 mit Abdestillierung des Radiojods, das nach bekannten Verfahren gewonnen wurde. Im Aufsatz werden die Verbesserungen dargelegt die dem Verfahren durch das Konzentrieren des Destillats gebracht wurden, und die zum Erzielen genügend grosser Ausbeuten (75%) und einer hohen spezifischen Aktivität geführt haben, die unter ähnlichen Bedingungen in der Fachliteratur nicht vermerkt sind.

Rev. Chim. 12, 12, p. 706
D.K. 546.15:539.14

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral: **Die Anwendung der amperometrischen Titrationverfahren mit zwei Indikatorenelektroden in der Arzneimittelkontrolle. II. Das amperometrische Studium der Bedingungen der Bromsubtitutionsreaktion mit Anwendung des Resorcins.**

Aus den analytischen Daten geht hervor, dass die amperometrische Methode zur direkten Titration des Resorcins verwendet werden kann, wobei die Fehler der Makrobestimmungen bei 0,09% und diejenigen der Mikrobestimmungen bei 1,08% liegen .

Die Methode is von besonderem Wert für Mikrobestimmungen, weil die Fehler viel geringer sind als bei den übrigen bekannten Mikromethoden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen dienen dazu, die amperometrische Bestimmung anderer Arzneimittel anzuwenden.

Rev. Chim. 12, 12, p. 723
D.K. 547.565.2:245.3

SOMMAIRE

I. Hudea, Les usines d'engrais nitriques „Roznov", grande unité moderne de l'industrie de l'azote de la République Populaire Roumaine 695

M. Boerescu, Tendances actuelles et problèmes ayant trait à l'équipement dans la tehnologié de l'acide nitrique dilué et de l'azotate d'ammonium 701

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu, Préparation de l'^{131}J à l'activité spécifique élevée 706

I. Gavăt, I. Ciolan, Procédé pour la fabrication continue de l'acide sébacique et de l'alcool octylique en partant de l'huile de ricin 708

NOUVELLES DES ENTREPRISES 718

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

Şt. Mihalka, Accroîssement de la sensibilité de la détermination des élèments volatiles des produits miniers, en utilisant l'électrode rotatif de plateau 720

LABORATOIRE

P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, E. Cristurean, Le chlorite de sodium, oxydant dans la chimie analytique quantitative. V. Utilisation du chlorite de sodium à la désagrégation des minerais sulfureux 723

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral, Application des méthodes de titration ampérométrique à deux électrodes indicateurs dans le contrôle des médicaments. II. L'étude ampérométrique des conditions de la réaction de bromurage par substitution, avec application à la résorcine 723

D. Negoiu, M. Bumbac, Détermination polarométrique du plomb à l'aide de l'acide picrolonique 727

CHRONIQUE 729

BREVES COMMUNICATIONS

R. Şişman, M. Mangu, Le dosage de la vanilline en milieu non-aqueux. . . . 735

C. Vasilescu, A. Spineanu, L'acide dibromanthranylique, réactif pour le dosage gravimétrique du plomb 735

R. Vasiliev, M. Mangu, E. Şişman, Dosage du phtalylsulfatiazol en milieu non-aqueux 736

R. Socolovschi, Sur le dosage du titane à l'aide de l'acide chromotropique. . 737

D. Cornilescu, T. Wexler, Synergismes de stabilisateurs pour PVC fabriqués dans la République Populaire Roumaine 738

DOCUMENTATION 744

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 740

COMPTES-RENDUS 747

I. Hudea: **Les usines d'engrais nitriques „Roznov" grande unité moderne de l'industrie de l'azote de la R.P.R.**

Les usines d'engrais nitriques Roznov représentent pour notre pays une unité de grande capacité de l'industrie de l'azote, qui utilise une technologie très moderne, étant pourvue de machines et d'outillages à haute productivité et automatisée à un degré considérable. Dans l'article on décrit quelques éléments relevant de la technique nouvelle, introduits dans les projets des sections de fabrication de l'ammoniaque, de l'acide nitrique dilué, de l'azotate d'ammonium et de l'urée, qui permettent de distinguer ces procédés de fabrication de ceux employés à d'autres usines chimiques de notre pays.

Rev. Chim. 12, 12, p. 695
C.D. 631. 842

M. Boerescu: **Tendances actuelles et problèmes ayant trait à l'équipement dans la technologie de l'acide nitrique dilué et de l'azotate d'amonium.**

On traite des problèmes de technologie moderne et de construction de l'équipement nécessaire à la fabrication de l'acide nitrique et de l'azotate d'amonium; on montre les améliorations apportées aux installations existantes et on discute les processus tehnologiques et l'équipement les plus convenables qui vont être introduits dans les nouvelles fabriques en cours de construction dans notre pays.

Rev. Chim. 12, 2, p. 701
C.D. 661.56 : 661.252

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu: **Préparation de l'^{131}J á l'activité spécifique élevée.**

On a préparé du ^{131}J sans support, à activité spécifique élevée (8—15 mC/ml) en régime d'irradiation intermittente.

La méthode consiste à irradier le TeO_2 durant 20—40 jours, en distillant le radio-iode formé par les procédés connus. On présente les améliorations apportées à la méthode par la concentration du distillat qui ont mené à la realisation des rendements satisfaisants (75%) mais avec un activité spécifique élevée jamais mentionnée dans la littérature dans des conditions semblables.

Rev. Chim. 12, 12, p. 706
C.D. 546.15 : 539.14

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral: **Application des méthodes de titration ampérometrique à deux électrodes indicateurs dans la contrôle des médicaments. II. L'étude ampérométrique des conditions de la réaction de bromuration par substitution, avec application à la résorcine.**

Les données analytiques prouvent que la méthode ampérométrique peut être appliquée à la détermination directe de la résorcine, avec des erreurs de $\pm$ 0,9% dans le cas des macrotitrages et de $\pm$ 1,08 dans le cas des microtitrages.

La méthode présente une importance spéciale dans les microdéterminations, les erreurs étant moindres par rapport aux microméthodes existantes.

La présente étude servira à l'application de la méthode ampérométrique pour le dosage des substances medicamenteuses avec une solution de bromate de potassium.

Rev. Chim. 12, 12, p. 723
C.D. 547.565.2 : 245.3

CONTENTS

I. Hudea, The „Roznov' works – a large modern unit for producing nitric fertilizers in the R.P.R. 695

M. Boerescu, Present trends and equipment problems concerning the technology of diluted nitric acid and ammonium nitrate. 701

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu, The preparation of ^{131}J of high specific activity 706

I. Gavăt, I. Ciolan, A technique concerning the continous preparation of sebacic acid and of the octylic alcohol from ricin oil. 708

NEWS FROM OUR ENTERPRISES 718

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

Şt. Mihalka, Rising the sensibility of the determination of volatile elements in mining products by means of the plate rotative electrode. 720

LABORATORY

P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu, E. Cristurean, The sodium chlorite as an oxydant in the quantitative analytical chemistry. V. The employment of sodium chlorite to disaggregate the sulphurous ores 723

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral, The application of the amperometric titration methods with two electrode indicators in the field of drug control. II. The amperometric study of the conditions relating to bromination reaction by substitution as applied to the picrolonic acid 723

D. Negoiu, M. Bumbac, Polarometric determination of lead with picrolonic acid. 727

CHRONICLE 729

BRIEF REPORTS

R. Vasiliev, E. Şişman, M. Mangu, The dosing of vanillin in non aqueous medium. 735

C. Vasilescu, A. Spineanu, The dibromanthranylic acid, a reagent for the gravimetric dosing of lead 735

R. Vasiliev, M. Mangu, E. Şişman, Dosing of phtalyl sulfathiazol in non aqueous medium 736

R. Socolovschi, The dosing of titane by means of the chromotropic acid . . 737

D. Cornilescu, T. Wexler, Stabilisators synergisme for the Rumanian-made PVC. 738

ECONOMIC NEWS 740

DOCUMENTATION 744

REVIEWS 747

I. Hudea: **The Roznov works — a large modern unit for producing nitric fertilizers in the R.P.R.**

The Roznov works represents a high-capacity nitric fertilizer producing unit of our country, based on advanced technology, provided with highly productive equipment and extensively automatized. The description is given of some modern tehnics elements introduced into the projects of some manufacturing sections including those of ammonia, diluted nitric acid, ammonium nitrate and urea. These new features are quite different from the similar sections existing in other chemical works of our country.

Rev. Chim. 12, 12, p. 695
D.C. 631.842

M. Boerescu: **Present trends and equipment problems connected with the technology of diluted nitric acid and ammonium nitrate.**

The author deals with problems relating to modern technology and building of the equipment requisite for the manufacture of nitric acid and ammonium nitrate. He points out the improvement brought to the existing installations and discusses the most adequate technological processes and equipment, which are to be introduced into the newly built factories of our country.

Rev. Chim. 12, 2, p. 701
D.C. 661.56:661.525

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd, V. Voicu: **The preparation of ^{131}J of high specific activity.**

^{131}J without carrier, of high specific activity (8—15 mC/ml) has been prepared under intermittent irradiation conditions.

This method is based on the irradiation of the TeO_2 during 20—40 days with distillation of the radioiode formed by means of usual techniques. The improvements achieved by concentrating the distillate have led to the obtention of satisfactory yields (75%), but of high specific activity not indicated by the literature under similar conditions.

Rev. Chim. 12, 12, p. 706
D.C. 546.15:539.14

L. Murea, B. Wermescher, H. Beral: **The application of the ampermetric titration methods with two electrode indicators in the field of drug control. II. The ampermetric study of the condition relating to bromination reaction by substitution as applied to the picrolonic acid.**

The analytical data prove that the ampermetric metod can be applied in direct titrations of resorcine with errors of $\pm$ 0,09% for usual titrations and $\pm$ 1,08% for microtitrations.

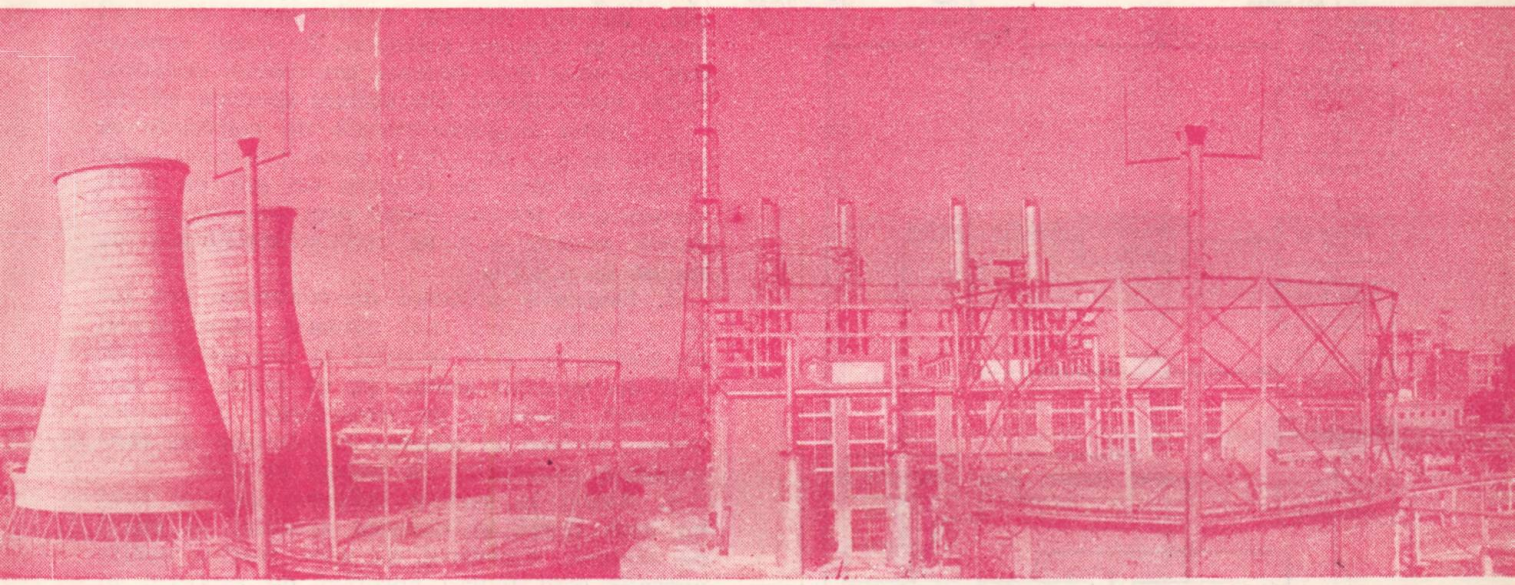
The mehtod is of great importance for microdeterminations, the errors being less as compared with the available micro-methods.

The present work will help the application of the ampermetric method for the control of drugs with potassium bromate solution.

Rev. Chim. 12, 12, p. 723
D.C. 547.565.2:545.3

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 12 Nr. 12 Decembrie 1961



COMBINATUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE AZOTOASE ROZNOV — O MARE UNITATE MODERNĂ A INDUSTRIEI AZOTULUI DIN R.P.R.

Ing. I. Hudea

Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn a trasat industriei chimice sarcina de a furniza agriculturii în anul 1965 îngrăşăminte în cantitate de 500 000 t substanţă activă, ceea ce înseamnă de aproape zece ori producţia corespunzătoare a anului 1959. O atenţie deosebită se acordă îngrăşămintelor cu azot, ca îngrăşăminte chimice de bază, întrucît acestea vor trebui să reprezinte de două ori cantitatea de îngrăşăminte cu fosfor şi de 45 ori cantitatea celor cu potasiu.

În prezent raportul N : P : K este necorespunzător şi se urmăreşte desfiinţarea disproporţiei actuale prin punerea în funcţiune a noilor combinate de azot de la Roznov, Craiova şi Tîrgu Mureş.

Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov, care va intra în funcţiune peste cîteva luni, a fost proiectat de către un institut de specialitate din U.R.S.S. în colaborare cu Iprochim şi este bazat pe tehnologia cea mai avansată. Zonificarea perfectă a obiectivelor, unificarea corpurilor de producţie, amplasarea utilajelor şi instalaţiilor în aer liber, prevederea de maşini şi utilaje de înaltă productivitate, automatizarea procesului de producţie şi soluţia arhitectonică deosebit de reuşită dovedesc o concepţie modernă de proiectare, la nivelul tehnicii celei mai avansate.

Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov este o întruchipare a ajutorului frăţesc, socialist, primit din partea Uniunii Sovietice prin proiectare, livrări de maşini şi utilaje, asistenţă tehnică, specializarea cadrelor şi acordarea de credite foarte avantajoase.

Amplasarea Combinatului de îngrăşăminte azotoase Roznov s-a făcut în baza politicii P.M.R. de ridicare în continuare a economiei regiunilor şi raioanelor mai puţin dezvoltate, ţinîndu-se seama de toate condiţiile favorabile pe care acest amplasament le posedă, şi anume: materia primă, baze energetice puternice (hidrocentrala „V. I. Lenin" Bicaz, termocentralele Borzeşti şi Comăneşti), rîul Bistriţa ca sursă economică de apă industrială şi receptor pentru apele reziduale, scoaterea din circuitul agricol a unui teren agricol foarte slab, însă foarte bun pentru construcţii, folosirea în împrejurimi a producţiei de îngrăşăminte, existenţa forţei de muncă disponibilă în regiune etc.

Principalele secţii de fabricaţie ale combinatului sînt : de amoniac, de acid azotic diluat, de azotat de amoniu şi de uree.

Tehnologia de bază a acestor secţii este în linii mari oglindită în figura 1.

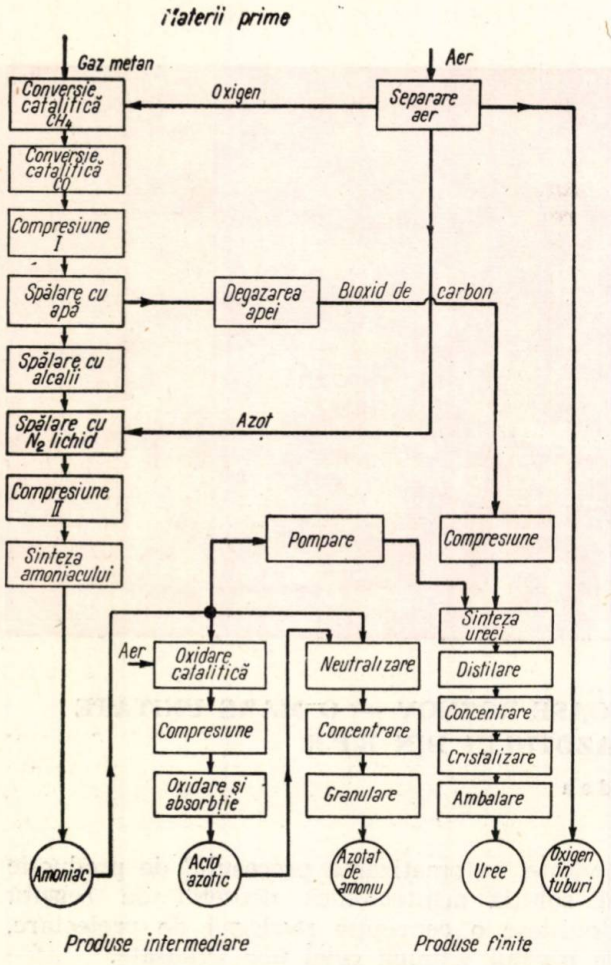


Fig. 1. Profilul Combinatului de îngrăşăminte azotoase Roznov.

În continuare sînt descrise unele dintre elementele de tehnică nouă introduse în proiectele secţiilor de fabricaţie a amoniacului, acidului azotic diluat, azotatului de amoniu şi ureei, elemente ce vor deosebi aceste fabricaţii de cele utilizate actualmente în ţara noastră la combinatele chimice de la Făgăraş şi din Oraşul Victoria, şi anume :

Conversia (oxidativă) a metanului cu oxigen şi vapori de apă

În fabricaţia amoniacului la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov este prevăzută conversia catalitică a metanului cu oxigen de 95% puritate în prezenţa vaporilor de apă, la presiune obişnuită ; reacţia are loc într-o singură treaptă, la temperatura de 950—1 150°C, în prezenţa catalizatorului de nichel pe suport de alumină ; în aceste condiţii este evitată formarea cărbunelui iar gazul obţinut conţine sub 0,5% metan neconvertit.

Avantajele acestui procedeu în raport cu procedeul utilizat în prezent în ţara noastră — de conversia metanului cu vapori de apă — constau în următoarele :

1. Reactorul utilizat este de construcţie simplă, de tip cameră, confecţionat din oţel simplu şi căptuşit refractar. În cazul conversiei cu abur este necesar un reactor multitubular confecţionat din oţeluri speciale (NCT).

2. Într-o singură treaptă de conversie se obţine un gaz cu $<0,5\%$ metan ; în cazul conversiei cu abur se obţinea un gaz cu 2-5% metan, care trebuia trecut prin soba de ardere finală pentru a i se reduce conţinutul de metan la $<0,5\%$.

3. Deoarece procesul de conversie are loc la o temperatură mai ridicată, catalizatorul de nichel nu este sensibil la impurităţile de sulf ale gazului metan şi, ca atare, nu este necesară operaţia de desulfurare a gazului metan, inclusă în schema instalaţiilor de conversie a metanului cu vapori de apă.

4. Avînd în vedere spălarea gazului brut cu azot lichid şi dozarea azotului în gazul de sinteză, necesarul de azot pentru aceste operaţii este foarte apropiat de raportul în care acesta se obţine prin fracţionarea aerului faţă de oxigenul necesar la conversie.

5. Consumul specific de gaz metan/t amoniac este de numai 878 Nm^3 faţă de 1 030 Nm^3 în cazul conversiei cu vapori de apă.

6. Consumul de catalizator de nichel este de 0,3 kg/t amoniac faţă de 0,5 kg în cazul conversiei cu vapori de apă.

7. Creşte productivitatea maşinilor şi utilajelor începînd de la conversia oxidului de carbon şi pînă la precataliză (convertizoarele de CO, compresoarele, schimbătoarele de căldură, turnurile de spălare cu apă şi alcalii, agregatele de spălare cu azot lichid), întrucît lipsind azotul din gaze, spre deosebire de cazul conversiei metanului cu vapori de apă, volumul de gaze prelucrate este cu circa 25% mai mic.

Purificarea gazului de sinteză de CO prin spălare cu azot lichid

Prin adoptarea acestui procedeu, în comparaţie cu procedeul utilizat în prezent în ţara noastră, şi anume spălarea cu soluţii cuproamoniacale, se obţin următoarele avantaje în fabricaţia amoniacului :

1. Eliminarea instalaţiilor costisitoare pentru purificarea gazelor cu soluţii cuproamoniacale care lucrează la presiunea de 300 at, precum şi a utilajelor necesare regenerării soluţiilor respective ; instalaţia de spălare cu azot lichid lucrează la presiunea de 28 at.

2. Purificarea fină a gazului de CO_2 cu soluţii de sodă caustică nu se mai face la 300 at ci la 28 at, ceea ce simplifică şi ieftineşte utilajul respectiv.

3. Gradul de purificare a gazului de sinteză este sensibil sporit folosind spălarea cu azot lichid, în comparaţie cu procedeele de spălare cu soluţii cuproamoniacale :

— gazul purificat iese din instalaţie cu 100 p.p.m. CO şi 300 p.p.m. CO_2 ;

— în cazul spălării cu azot lichid gazul ieşit din instalaţie conţinea următoarele impurităţi : 20 p.p.m. CO, 20 p.p.m O_2, CO_2 — lipsă.

Acest fapt are drept urmare o funcţionare mai bună a coloanei de sinteză a amoniacului şi o micşorare considerabilă a pierderilor de gaz care în mod obişnuit se purjau din ciclul de sinteză, pentru a nu se acumula metanul în gazul din circuit peste limita admisă. În acest fel se micşorează cu aproximativ 10% cantitatea de gaze care după vechiul procedeu trecea prin ultimele trei trepte ale compresorului, la aceeaşi producţie de amoniac.

4. Avînd în vedere necesitatea utilizării oxigenului la conversia metanului, azotul necesar pentru spălarea cu azot lichid şi ca adaos pentru corectarea raportului $H_2 : N_2$ apare ca disponibil din însuşi procesul de separare a aerului, deci fără cheltuieli suplimentare.

5. Fracţiunea de oxid de carbon rezultată din instalaţia de spălare cu azot lichid este folosită drept combustibil la centrala termoelectrică.

Precataliza

Purificarea fină a amestecului de azot şi hidrogen de CO şi O_2 rămas din gaze după spălarea cu azot lichid se realizează la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov, în mod catalitic, la temperatura de 150°C şi presiunea de 28 at, în aşa-numitele coloane de precataliză, peste catalizatorul de nichel-crom.

În acest fel, are loc procesul de hidrogenare a oxidului de carbon şi oxigenului pînă la metan, respectiv vapori de apă, care sînt mai puţin dăunători catalizatorului de sinteză a amoniacului decît CO şi O_2 ; or, se ştie că productivitatea ridicată a sobelor de sinteză şi durata catalizatorului depind în mare măsură de gradul de purificare fină a amestecului de hidrogen-azot.

Instalaţia de separare a aerului

Instalaţia de separare a aerului din cadrul secţiei de amoniac de la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov a fost proiectată pe baza cerinţelor de a produce :

— oxigen tehnologic (pentru conversia metanului) cu 95% O_2 ;

— oxigen tehnic (pentru îmbuteliere) cu 99,2% O_2 ;

— azot pur (pentru spălarea cu azot lichid) cu maximum 0,002% O_2.

Instalaţia este foarte modernă, proiectată recent de un institut de specialitate din U.R.S.S. ; ea are la bază ciclul frigorific „Capiţa" cu turbodetentor, lucrează la o singură şi joasă presiune (6,2 ata), foloseşte regeneratoare pentru schimbul de căldură şi separare a impurităţilor şi este dotată cu trei coloane de rectificare. Comprimarea aerului se face cu ajutorul turbocompresoarelor.

În comparaţie cu instalaţiile de oxigen din ţara noastră, ea este mult mai simplă ca volum de utilaj, nu necesită răcirea cu amoniac şi reţinerea CO_2 din aer cu leşie, şi nici compresoare de înaltă presiune care complică exploatarea.

O altă caracteristică a instalaţiei este elasticitatea ei în producţie, adică ea se pretează uşor la o coborîre a producţiei cu 30% şi la o creştere cu 10% faţă de productivitatea nominală.

Avantajul principal al instalaţiei este acela că are un consum de energie mult mai scăzut, şi anume 0,5 kW/m³ oxigen faţă de 1—1,3 kW/m³ oxigen (consumul pentru instalaţiile mai vechi). Pentru a ilustra importanţa consumului de energie electrică în fabricaţia oxigenului, este suficient să amintim că aproximativ 50% din structura preţului de cost al oxigenului este costul consumului de energie electrică.

Instalaţiile mai prezintă şi o serie de alte avantaje ca : economie la consumul de metale colorate (cupru, alamă, bronz), siguranţă în exploatare, deservire simplă, personal de deservire redus etc.

Ca urmare a aplicării elementelor de tehnică nouă citate în fabricaţia amoniacului, volumul de investiţii este cu circa 7% mai redus decît în cazul procedeului obişnuit aplicat pînă în prezent în ţara noastră ; la aceasta a contribuit şi o mai judicioasă amplasare a agregatelor într-un singur corp de fabricaţie.

Preţul de cost al amoniacului fabricat prin această nouă metodă este cu 15% mai scăzut în raport cu vechiul procedeu. Rezultă deci că procedeul fabricaţiei amoniacului, fabricaţie bazată pe conversia cu oxigen a gazului metan şi spălarea cu azot lichid, prezintă avantaje reale din punct de vedere economic.

Fabricaţia acidului azotic diluat

Elementul de tehnică nouă în fabricaţia acidului azotic diluat este absorbţia gazelor nitroase la presiunea de 3,5 at în coloane cu talere-site răcite individual. Aceasta se realizează în cadrul schemei mixte de fabricare a acidului azotic, şi anume oxidarea amoniacului la presiunea atmosferică şi oxido-absorbţia oxizilor de azot sub presiune.

Presiunea de lucru în instalaţia de prelucrare a oxizilor de azot în acid azotic diluat s-a ales ţinînd seamă de următorii factori:

1. Din variaţia volumului de absorbţie în funcţie de presiune, rezultă că presiunea optimă este în jurul a 3,5 ata.

2. Posibilitatea de a realiza presiunea menţionată cu ajutorul turbocompresoarelor.

3. Consumul de energie a impus, de asemenea, alegerea presiunii de 3,5 ata, avînd în vedere că aceasta este aproximativ pe jumătate faţă de consumul în cazul unei presiuni de 7 ata.

Prin utilizarea presiunii, a devenit posibilă reducerea considerabilă a volumului de absorbţie, respectiv a consumului de oţel inoxidabil, realizîndu-se totodată folosirea coloanelor de absorbţie cu talere-sită în loc de turnuri cu umplutură; aceasta modifică mecanismul de oxidare şi absorbţie din faza omogenă în faza eterogenă, ceea ce duce la o reacţie mai rapidă şi mai completă a gazelor nitroase cu oxigenul şi apa, pentru a da acid azotic diluat.

Prin acest procedeu se realizează un randament de oxido-absorbţie de peste 98%, ceea ce elimină absorbţia alcalină obişnuită în sisteme la presiune atmosferică, iar gazele reziduale se evacuează în atmosferă cu sub 0,22% vol. NO.

Regimul de lucru al coloanelor de absorbţie este un regim spumant care se realizează pe fiecare din cele 40 de talere ale unei coloane; fiecare taler are un grup de serpentine de răcire cu apă, cu ajutorul cărora se elimină căldura reacţiei de absorbţie şi se îmbunătăţeşte randamentul absorbţiei.

Coloanele respective de absorbţie prezintă următoarele avantaje faţă de turnurile de absorbţie cu umplutură:

— productivitatea mult sporită;

— stabilitatea în lucru la variaţii de încărcare în limite largi (viteza limită superioară de spumare este aproximativ de două ori mai mare decît viteza limitei inferioare de spumare).

Randamentul total de utilizare a azotului legat este mult mai ridicat faţă de cel realizat după vechile procedee. Rezultă deci că există o creştere a consumului de energie în raport cu instalaţia bazată pe procedeul la presiunea atmosferică; în schimb, se reduce de două ori necesarul de oţel antiacid; investiţia se reduce cu aproximativ 30%, iar preţul de cost al acidului azotic scade cu circa 20%, ceea ce demonstrează pe deplin superioritatea procedeului mixt aplicat la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov.

Fabricaţia azotatului de amoniu

Spre deosebire de procedeele utilizate în ţara noastră, la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov fabricaţia azotatului de amoniu va avea următoarele particularităţi:

1. Obţinerea soluţiei apoase de azotat de amoniu se realizează prin neutralizarea acidului azotic diluat cu amoniacul gazos, în aparate de neutralizare tip I.T.N. cu folosirea căldurii de reacţie pentru concentrarea parţială a soluţiei prin evaporare. În zona de reacţie, temperatura se menţine totdeauna sub temperatura de fierbere a soluţiei în timpul neutralizării; existenţa circulaţiei exclude posibilitatea supraîncălzirii în zona de reacţie şi a reacţiei componenţilor în faza gazoasă, ceea ce face ca procesul să aibă loc cu pierderi minime de azot. Tot în acest scop, soluţia se menţine slab acidă, neutralizarea finală făcîndu-se după treapta I de evaporare.

2. Randamentul termic al concentrării soluţiei de azotat de amoniu este îmbunătăţit, întrucît aburul secundar de la neutralizare şi de la evaporatorul din treapta a II-a este folosit pentru încălzirea soluţiei în evaporatorul din treapta I.

3. Adăugarea în topitura de azotat de amoniu a unei soluţii obţinute prin atacul dolomitei cu acid azotic diluat, în proporţie de 0,05—1% MgO + CaO în produsul finit, ceea ce are ca efect micşorarea tendinţei de aglomerare a produsului finit.

4. Obţinerea produsului finit sub formă granulată, prin stropirea topiturii de azotat de amoniu de 98,5%, într-un turn de granulare în contracurent cu aerul rece.

Procedeul de granulare în turnuri prezintă o serie de avantaje, întrucît dă un produs cu o concentraţie granulometrică bună; productivitatea este mare. Procedeul se pretează la variaţiile de capacitate şi este foarte comod în exploatare.

Fabricaţia ureei

Spre deosebire de procedeul de fabricaţie a ureei utilizat la Combinatul chimic din oraşul Victoria, proiectul secţiei de uree de la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov prevede următoarele elemente de tehnică nouă:

1. Procesul tehnologic este în întregime continuu; la Combinatul chimic din Oraşul Victoria, procesul este continuu numai la sinteză, distilare şi uscare, pe cînd la concentrare, cristalizare şi centrifugare este discontinuu.

2. Excesul de amoniac folosit în coloana de sinteză este distilat în coloana de distilare în treapta I şi apoi recirculat în fabricaţia ureei; la Combinatul chimic din Oraşul Victoria nu există această coloană, astfel încît excesul de

amoniac este trimis la neutralizarea cu acid azotic, în fabricația azotatului de amoniu.

3. S-a eliminat din procedeul vechi instalația de purificare a CO_2 prin condensare, întrucît acesta se obține din secția de amoniac de la expansiunea apei în treapta a II-a, cu o puritate de peste 90%, cu care se comprimă direct în coloanele de sinteză.

4. S-au eliminat, de asemenea, tamburul de uscare și centrifuga, produsul cristalizat uscat obținîndu-se direct din cristalizator.

Productivitatea, controlul producției și automatizarea

Caracteristicile prevăzute în proiectele pentru Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov sînt superioare celor ale mașinilor și utilajelor utilizate în prezent în industria de azot.

În ceea ce privește controlul producției și automatizarea, combinatul este prevăzut cu cele mai moderne dispozitive printre care:

— indicatoare și regulatoare de nivel radioactive;

— densimetre radioactive pentru determinarea concentrației NO în gaze;

— regulatoare pneumatice cu comenzi electronice prin punți și potențiometre;

— analizatoare în absorbție de radiații infraroșii cu celule fotoelectrice pentru controlul compoziției gazelor.

Cu ajutorul acestor dispozitive se realizează controlul parametrilor tehnologici și indicilor de consum și reglarea automată a proceselor chimice. Astfel:

— La conversia metanului, valorile optime stabilite pentru raportul CH_4/O_2 la cuptorul de cracare a metanului, precum și valoarea raportului CO/abur la cuptoarele de conversie a CO sînt păstrate în mod automat cu ajutorul regulatoarelor de debit, care primesc impuls de la analizoarele de gaz respective automate.

— Păstrarea nivelurilor în turnurile de spălare a gazului convertit cu apă se realizează de asemenea automat, pe baza datelor indicatoarelor de nivel radioactive.

— Eficacitatea spălării gazelor se verifică prin analize bazate pe absorbție în infraroșu.

— La acidul azotic analiza continuă a amestecului amoniac-aer se face cu un analizor de gaze.

— Randamentul de transformare a amoniacului în NO în elementele de contact se obține prin analiza continuă a gazelor cu ajutorul diametrului radioactiv. În mod analog se găsește și raportul dintre NO și NO_2 pe traseul oxido-absorbției.

— Nivelul lichidului în coloanele de absorbție este păstrat cu ajutorul regulatoarelor de nivel radioactive, iar cantitatea de acid produsă se măsoară cu debitmetre antiacide cu transmisie electrică la distanță.

— La azotatul de amoniu, raportul dintre HNO_3 diluat si NH_3 este reglat automat cu ajutorul ventilelor pneumatice comandate de o celulă electrochimică montată pe conducta pentru soluție de azotat de amoniu.

— Comenzi automate de la distanță din camera de comandă dispeceri pe secții.

— Sistem telecomandă dispecer central pe combinat pentru conducerea procesului tehnologic.

— Protecția automată a mașinilor (ungere, răcire, purjare).

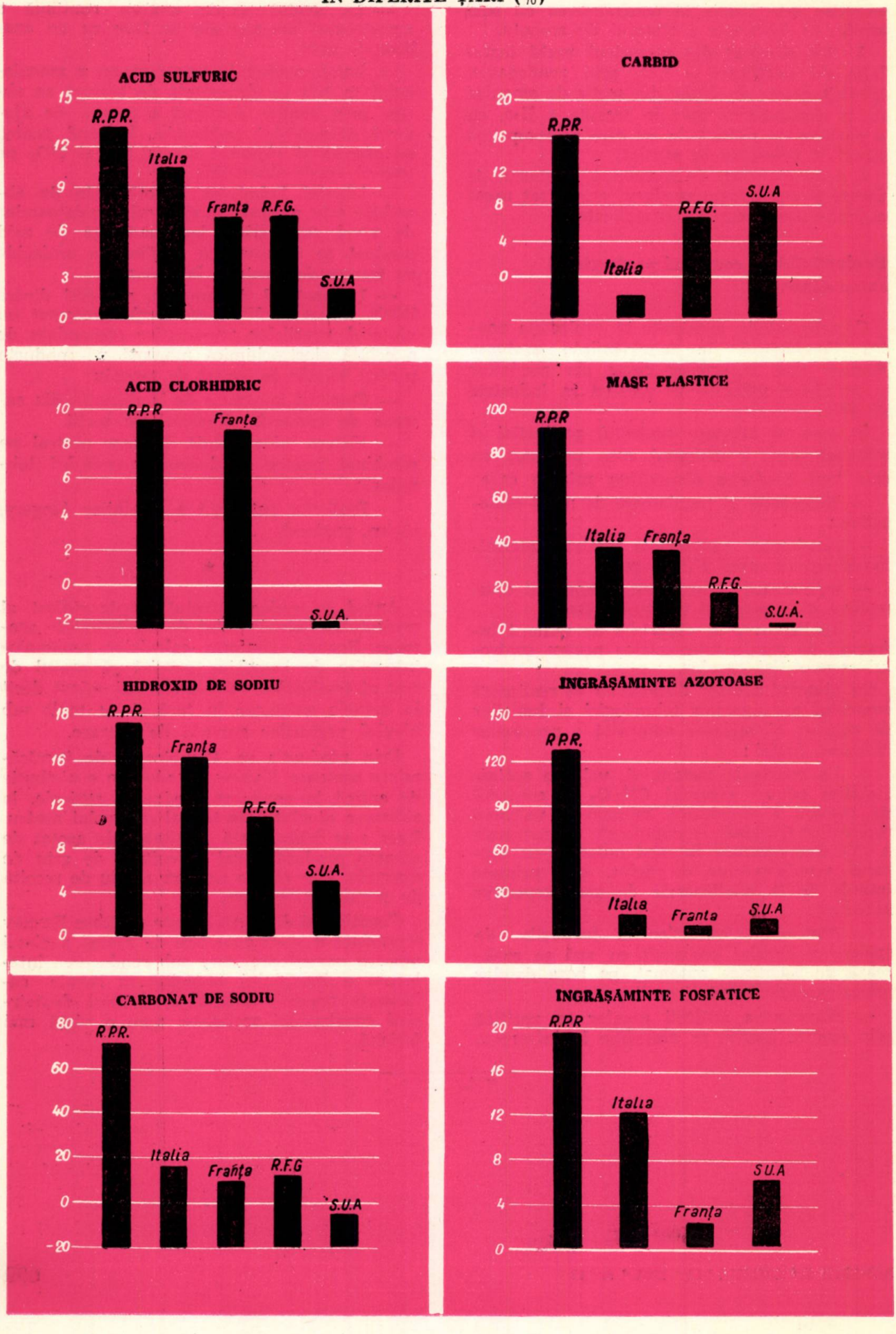
★

Avînd în vedere nivelul tehnic ridicat al proiectului Combinatului de îngrășăminte azotoase Roznov, conform calculelor economice întocmite de Iprochim, rezultă că prețul de cost al produselor va fi mult mai scăzut decît la uzinele existente în țară și cu mult sub nivelul prețurilor curente de vînzare.

Prin producția sa, Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov va aduce o contribuție de seamă la creșterea producției agricole, la ridicarea nivelului de trai al poporului nostru. Dacă s-ar folosi toată cantitatea de azotat de amoniu produsă anual la cultura de grîu de exemplu, s-ar obține un spor mediu de recoltă de peste 800 000 t/an.

Combinatul de îngrășăminte azotoase Roznov reprezintă o nouă realizare de seamă a clasei noastre muncitoare, care sub conducerea înțeleaptă a Partidului Muncitoresc Romîn călăuzește poporul nostru pe drumul desăvîrșirii construcției socialiste, spre o viață mai fericită.

DINAMICA PRODUCȚIEI INDUSTRIEI CHIMICE ÎN 1960 ÎN COMPARAȚIE CU 1959 ÎN DIFERITE ȚĂRI (%)



TENDINȚE ACTUALE ȘI PROBLEME DE UTILAJ ÎN TEHNOLOGIA ACIDULUI AZOTIC ȘI A AZOTATULUI DE AMONIU

Ing. M. Boerescu
Iprochim

Creșterea producției industriale de acid azotic diluat și de azotat de amoniu în R.P.R. în perioada 1950—1960 și perspectivele de dezvoltare ale acesteia în anii următori, conform planului de dezvoltare a economiei naționale pe anii 1960—1965, sînt în strînsă legătură cu necesitățile mereu crescînde de îngrășăminte azotoase ale agriculturii. În acest scop se studiază probleme de tehnologie modernă și de construcție a utilajului necesar la fabricarea acidului azotic și a azotatului de amoniu.

A. Acidul azotic diluat

În fabricarea acidului azotic diluat (50%) au fost introduse, de-a lungul timpului, o serie de modificări ale tehnologiei în vederea reducerii prețului de cost și au apărut o serie de utilaje noi, confecționate din oțeluri speciale inoxidabile, greu de obținut și foarte costisitoare.

În timp au existat trei categorii de procese tehnologice, și anume :

1. Oxidarea amoniacului și absorbția oxizilor de azot la presiune atmosferică sau apropiată de aceasta.

2. Oxidarea amoniacului și absorbția gazelor introduse la presiunea de 2—8 at.

3. Oxidarea amoniacului la presiune atmosferică și absorbția oxizilor de azot la presiunea de 1,5—8 at, procedeu denumit și procedeul mixt.

Aceste trei procedee au fost studiate cu scopul final de a se determina procedeul prin care să se producă acidul azotic cel mai ieftin. Datele comparative sînt sintetizate în tabela 1, în care a fost luat ca element de comparație procedeul la presiunea atmosferică.

Tabela 1

Procedeul	Consum de catalizator	Consum de energie	Investiții	Consum de oțel V2A
1. Procedeul la presiune atmosferică	1	1	1	1
2. Procedeul la presiune	2—4	7,2	0,89	0,54
3. Procedeul mixt	1	5,3	1,11	0,75

O dată cu elaborarea acestor trei categorii de procedee, s-a pus și problema construirii utilajelor care să corespundă atît procesului tehnologic, cît și obținerii de indici tehnico-economici ridicați și de randamente optime.

La procedeul de fabricare a acidului azotic la presiune atmosferică, utilajele de bază au evoluat foarte puțin, singurele perfecționări aduse fiind cele la utilajele în mișcare (ventilatoare duble sau ventilatoarele de gaze), care au fost înlocuite cu utilaje de debite mari și de construcții mai simple.

Procedeul la presiune a impus construirea unor utilaje corespunzătoare atît noii tehnologii cît și capacităților din ce în ce mai mari ale instalațiilor. În prezent, instalațiile mari se compun din linii de fabricație care nu mai pot fi comparate cu liniile de fabricație în funcțiune pînă la 1938.

Din cauza dificultăților în construcția utilajelor speciale, răspîndirea procedeului la presiune a suferit o întîrziere, cu toate că prezintă o serie de avantaje, și anume :

— produsul finit are o concentrație mai mare (57—60%, față de 50—53%, cît se realizează prin procedeul la presiune atmosferică) ;

— gabaritele instalației sînt mai mici ;

— randamentele în procesul de absorbție sînt mai bune;

— investițiile sînt mai mici.

Printre dezavantajele sistemului trebuie enumerate :

— randamentul mai mic la oxidare;

— pierderile mari la catalizatorii de platină ;

— consumul mare de energie electrică.

Printre procedeele sub presiune aplicate industrial se semnalează procedeul Du Pont, conform căruia aerul necesar oxidării se comprimă la 7 at, se preîncălzește și se trimite la convertizorul de amoniac.

După oxidare, gazele trec prin cazanul recuperator, pentru a ceda căldura și a produce abur de 11 at ; apoi sînt răcite pentru separarea acidului, oxidate în continuare și trimise la coloana de absorbție, în strat spumant.

Dintre utilajele caracteristice procedeului fac parte :

— Compresorul centrifugal pentru comprimarea aerului, la care o parte din energie este cedată de o turbină de detentă, care recuperează energia potențială a gazelor reziduale.

— Amestecătorul de amoniac-aer, de o construcție specială, care evită formarea amestecului exploziv amoniac-aer.

— Convertizorul de amoniac (elementul de contact) este prevăzut cu opt site de platină-rodiu (10% rodiu), construit pentru a lucra în condiții sigure necesare procesului de oxidare la presiune. Aparatul este prevăzut cu un sistem de încălzire electric pentru aducerea la incandescență a catalizatorului la inițierea reac-

ţiei, avînd un sistem automat de declanşare în cazul depăşirii temperaturii necesare. Vizoare speciale permit supravegherea desfăşurării reacţiei.

— Schimbătoarele de căldură cu ţevi în formă de U (pentru oxidare şi pentru preîncălzirea aerului). Un preîncălzitor serveşte la mărirea energiei gazelor reziduale care părăsesc absorbitorul înainte de a fi supuse detentei în turbina de gaze, care acţionează compresorul centrifugal de aer.

Căldura gazelor reziduale care părăsesc turbina este recuperată într-un cazan de abur orizontal cu buler, care produce 2,7 t/h abur de 11 at.

— Coloana de absorbţie, cu 36 talere cu clopot în strat spumant, care are rolul de a absorbi oxizii de azot în acidul azotic diluat, obţinut pînă la această fază, este autoportantă şi confecţionată din oţel V2A.

— Coloana de degazare (înălbire) a acidului azotic, prevăzută cu talere de înălţimea unei coloane mici ; diametrul este de 2 500 mm şi înălţimea de 15 500 mm.

Procedeul foloseşte o turbină de gaze, pusă în mişcare de energia potenţială a gazelor reziduale, şi o turbină de abur, care foloseşte presiunea aburului recuperat în cazanul recuperator şi produs de gazele nitroase; ambele turbine sînt cuplate la turbocompresorul de aer necesar oxidării amoniacului. Astfel, această maşină nu necesită consum de energie exterioară.

Principala economie care se realizează prin acest procedeu este faptul că se foloseşte un singur turn de absorbţie, în loc de 7—8, cîte se foloseau în sistemul clasic de absorbţie la presiune atmosferică.

Un alt procedeu de fabricare a acidului azotic este procedeul Montecatini, care nu diferă prea mult de cel descris. Oxidarea se face la presiunea de 2,8 at. În acest fel, aerul nu trebuie încălzit, randamentul de oxidare creşte, iar pierderile de catalizator scad. Conform acestui sistem, gazele oxidate trec printr-un supraîncălzitor şi un cazan recuperator montat sub convertizorul de amoniac. După răcirea şi condensarea acidului, gazele se trimit la absorbţie. Condensatul este trimis în coloanele de absorbţie orizontale, în cascadă, unde se concentrează pînă la 60%.

Un alt procedeu, care se găseşte încă în stadiul de experimentări, este procedeul Wisconsin. Aerul este încălzit la 2 200°C — temperatură la care azotul se fixează. Gazele formate se îndepărtează rapid din zona caldă şi se răcesc brusc.

Reacţia se petrece într-un cuptor prevăzut cu umplutură. Gazele care ies din cuptor conţin 1,8—1,9% NO. După ce au părăsit cuptorul, gazele se încălzesc din nou şi se introduc într-un regenerator umplut cu silicagel. Curentul de gaze calde trece mai departe într-un turn de uscare, unde se elimină apa rămasă încă în gaze prin absorbţia pe silicagel.

Condensatul slab acid se adaugă la acidul obţinut mai tîrziu. După uscare gazele se filtrează, se oxidează NO la NO_2, se răcesc şi se trimit la absorberul de NO_2 ; prin desorbţie de pe masa de silicagel, NO_2 se condensează sub formă de N_2O_4 sau se trimite la o coloană de absorbţie în strat spumant, unde cu apă se obţine acid azotic de 60%.

Procedeul are avantajul că prin introducerea în circuit a unui răcitor special, se poate obţine şi acid azotic de 98%.

Deoarece procedeele industriale au mers întotdeauna în pas cu cercetările ştiinţifice, de curînd s-a încercat în laborator, de către Harteck şi Dondes, fabricarea oxizilor de azot prin supunerea azotului şi oxigenului la oxidare şi apoi prin descompunerea cu ajutorul unor particule de fisiune şi radiaţii beta şi gamma, cu randamente de 5—15% oxizi de azot ; presiunea de lucru este de 10 at. Procedeul are o eficacitate de 50% ; un mol de uraniu 235 îmbogăţit poate produce 70 t azot fixat sau 258 t de acid azotic 100%. Este cunoscut faptul că la stabilirea preţului de cost al acidului azotic diluat participă următorii factori :

amoniacul, 75% ;
energia şi amortismentele, 15—22% ;
manopera şi întreţinerea, 5—8% ;

din această cauză, toată atenţia în alegerea unui procedeu de fabricaţie se îndreaptă asupra procesului de oxidare şi asupra procedeului de absorbţie.

Se ştie că procesul de oxidare a amoniacului devine mai lent pe măsură ce presiunea creşte; deci, este recomandabil ca oxidarea să se desfăşoare la o presiune cît mai scăzută. Dacă presiunea creşte, se poate recupera o cantitate cît mai mare de energie şi astfel scad în măsură însemnată investiţiile, şi deci amortizările. În prezent se preferă soluţia construirii de fabrici pe sistemul mixt (oxidarea la presiune atmosferică şi absorbţia la presiune).

Pentru a demonstra avantajele şi elucida dificultăţile în realizarea fiecărui sistem tehnologic, se vor descrie pe scurt categoriile de utilaje necesare.

a) *În cazul oxidării la presiune atmosferică*

— Elementul de contact (convertizor) are trei site de platină (catalizator), cu supraîncălzitor aşezat lîngă sitele de platină şi recuperator de căldură cu serpentină din OL; se produc 5 kg abur/kg NH_3 oxidat; supraîncălzitorul şi recuperatorul sînt montate în unele cazuri chiar sub elementul de contact.

— Ventilatoare duble de amoniac-aer.

— Scruberele răcitoare de gaze, cu diametrul 2 800 mm şi înălţimea 5,5 m, au rolul de a dizolva eventualul exces de amoniac rămas neoxidat; ele funcţionează pe principiul stratului spumant, fiind construite din oţel V2A şi avînd serpentină de răcire pe fiecare taler.

— Turbosuflante de debite mari (15—25 000 m^3/h), cu presiune de refulare de 0,5 at, construite din oţel V2A.

— Turnurile de absorbţie clasice, utilizate şi în procedeul la presiune atmosferică; se găsesc în număr mare — de obicei cel puţin şapte — şi sînt construite din oţel V2A. Diametrul lor variază între 2 şi 5 m şi sînt umplute cu inele Raschig.

b) *În cazul absorbţiei sub presiune*

— Turbocompresor de gaze nitroase, prevăzut cu turbină de recuperare, construit din oţel V2A, pentru 8 000 rot/min şi debite de 20—30 000 m^3/h; este acţionat de motor sincron sau asincron.

— Coloana de absorbţie în strat spumant cu 46 talere, de diametrul 3 000 mm şi înălţimea de 46 m, construită din oţel V2A şi autoportantă.

Unele procedee folosesc, în loc de coloană de absorbţie verticală în strat spumant, cilindri de absorbţie orizontali „absorbere", confecţionaţi din oţel V2A, funcţionînd şi ca schimbătoare de căldură.

Astfel gazele de NO_2 intră într-un canal longitudinal aşezat sub nivelul lichidului (apă) şi trec cu mare viteză prin orificiile de la partea superioară a canalului. NO rezultat din procesul oxidare-absorbţie se reoxidează cu aer în spaţiul de vapori, deasupra lichidului, şi trece în absorberul următor, montat în serie.

Căldura de absorbţie este eliminată printr-o dublă răcire (cu acid în interior şi prin răcire exterioară). Dimensiunile de gabarit ale absorberelor sînt: diametrul 1 800 mm şi lungimea 12 500 mm.

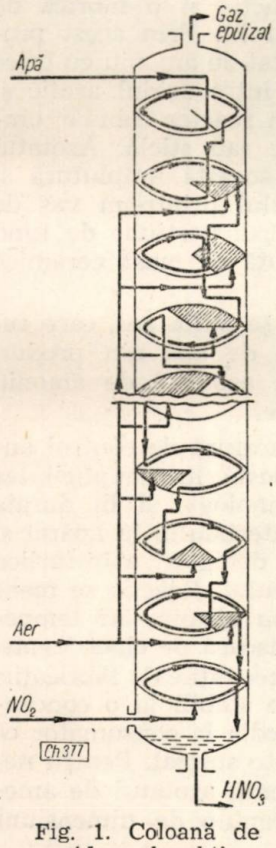


Fig. 1. Coloană de oxidare-absorbţie.

Recent a apărut un tip de coloană cu mari perspective de extindere în fabricaţia acidului azotic; aceasta poartă denumirea de „giroabsorbitor" (fig. 1) şi dă un mare randament.

Coloana este alcătuită dintr-o serie de discuri de un tip nou, constituite din elemente dispuse în elice, ceea ce permite realizarea fără dificultăţi a procesului de oxidare-absorbţie în fază lichidă (fazele de NO şi NO_2 fiind dizolvate în acid azotic şi avînd un parcurs giratoriu); final se obţine o transformare rapidă şi totală de NO în NO_2 şi o absorbţie aproape completă (randamentul exprimat în azot fiind de 97,8% iar acidul obţinut de 67—68%).

Toate utilajele utilizate la fabricaţia acidului azotic sînt confecţionate din oţel inoxidabil; pînă în prezent nu s-a găsit un material mai ieftin care să-l înlocuiască.

Tehnologia fabricării acidului azotic a evoluat şi în privinţa obţinerii unui acid mai concentrat, pînă la 98% (procedeul Kallman, Fauser etc.).

Pînă în prezent, toate fabricile de acid azotic au dispus şi de un gazometru umed, util ca tampon pentru amoniacul gazos necesar oxidării. Se preconizează ca acest gazometru să fie înlocuit cu o pompă de amoniac lichid, care să tragă amoniacul direct din depozit, şi cu un vaporizator, care — alimentat continuu — asigură la rîndul său alimentarea cu amoniac gazos a aparatului de conversie, prevăzut cu aparate de reglare a debitului şi temperaturii. Această modificare atrage după sine o reducere substanţială a investiţiilor pentru fabricile de acid azotic.

B. Azotatul de amoniu

Datorită conţinutului mare de azot al azotatului de amoniu (34% N_2), în comparaţie cu celelalte îngrăşăminte solide (excepţie face numai ureea, care are 45% N_2), fabricarea azotatului de amoniu a luat o dezvoltare foarte mare pretutindeni.

Se ştie că azotatul de amoniu era folosit pînă de curînd exclusiv la fabricarea anumitor explozivi de siguranţă; fabricarea lui fiind frînată de pericolul de explozie, instalaţiile erau de capacităţi nu prea mari. Din această cauză tehnologia fabricării azotatului de amoniu a avut o evoluţie foarte lentă, iar modificările aduse nu au fost de importanţă capitală.

Dintre procedeele tehnologice cunoscute se pot enumera cîteva, făcînd parte din trei categorii:

a) procedeul discontinuu, cu neutralizare sub vid;

b) procedeul de neutralizare la presiune atmosferică, cu funcţionare continuă;

c) procedeul de neutralizare la presiune.

Pe faze de fabricaţie, procesul tehnologic se poate împărţi astfel:

1) neutralizarea acidului azotic cu amoniac;

2) evaporarea şi concentrarea soluţiilor în una sau mai multe trepte;

3) granularea sau cristalizarea în funcţie de scopul în care este produs azotatul de amoniu (pentru scopuri industriale este folosit cristalizat, iar pentru agricultură — granulat).

a) Procedeul de neutralizare sub vid (600 mm Hg) se foloseşte în general la instalaţii de mică capacitate; se aplică în general o recirculaţie pe bază de greutate specifică, sau, în unele instalaţii, recirculaţia cu pompa, procedeul fiind în ambele cazuri discontinuu. Aparatele sînt

confecționate din oțel inoxidabil; construcția lor este destul de simplă, folosindu-se ca material oțel V2A. Concentrarea se face tot discontinuu în aparate cu fierbătoare tubulare, iar granularea — respectiv cristalizarea — în aparate de construcție clasică (tamburi sau șnecuri cristalizatoare).

b) Procedeul care folosește neutralizarea acidului azotic la presiune atmosferică folosește în general aparate de tipul I.T.N. sau I.T.R., de tipul cu barbotare sau cu circulație interioară.

Toate aceste aparate sînt formate din două părți principale (camera de reacție principală și camera de evaporare), în care are loc o mică concentrare a soluțiilor și o separare a aburului secundar. În general, în camera de reacție se menține o presiune mai mare decît în camera de evaporare. Astfel, la aparatele I.T.R. s-au făcut o serie de modificări avînd drept scop ridicarea eficienței (fig. 2); dimensiunile apa-

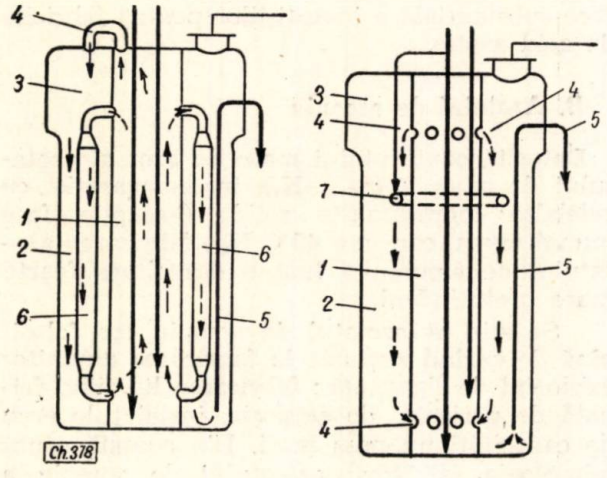


Fig. 2.

ratelor variază după capacitatea și necesitățile instalațiilor. La aparatele tip I.T.N. s-au făcut modificări la cilindrul interior, ceea ce a avut drept consecință ridicarea indicilor de utilizare și a randamentului obținut. Modificările — utilizate mai mult la instalațiile de mare capacitate — se observă în figura 3.

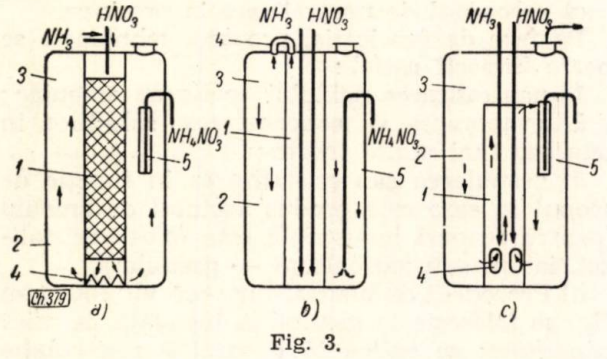


Fig. 3.

Cele arătate mai sus, verificate în practică, au demonstrat că aparatele I.T.R. se pot încărca cu 7—8 t/h.m^3, cu o intensitate de circulație egală cu 400—500 m^3/h. Cea mai mare productivitate o dau aparatele I.T.N.-2, pentru anumite gabarite — 600 t/24 h, ceea ce corespunde unei încercări de 25 t/24 h.m^3.

În ultimul timp și în special la procedeul de neutralizare sub presiune, materialele (respectiv acidul azotic și amoniacul) se preîncălzesc înainte de a intra în aparatul de neutralizare. Concentrarea se face în așa fel încît se obțin soluții pînă la concentrația de 83%, nemaifiind necesare toate utilajele fazei de concentrare utilizate la procedeele obișnuite.

În funcție de scopul și tipul îngrășămintelor necesare agriculturii, unele instalații nu ating o concentrare mai mare de 80—83%, azotatul de amoniu fiind folosit ca atare la prepararea anumitor categorii de îngrășăminte.

În cazul folosirii metodei de neutralizare sub presiune — procedeul belgian — această operație se face la 3—4 at. Acidul si amoniacul se introduc, de asemenea, preîncălzite la 65°C, în aparatul de reacție special construit, iar soluțiile se concentrează sub vid de 600 mm Hg, obținîndu-se direct topitura de azotat de amoniu de 95%.

Un procedeu modern este procedeul S t e n g e l, a cărui extindere a fost frînată momentan de pericolul pe care-l prezintă manipularea unei cantități mari de azotat de amoniu la temperaturi apropiate de punctul de fierbere. Procedeul a fost încercat în instalații experimentale, fiind în construcție și o fabrică de capacitate mare (400 t/24 h). Prin acest procedeu se poate obține azotat de amoniu cu orice conținut de apă, reacția între acidul azotic și amoniac avînd loc într-un reactor tubular umplut cu material ceramic sau sticlă. Azotatul obținut se prinde peste această umplutură și curge la fundul reactorului printr-un vas de separare centrifugal, a cărui porțiune de fund este, de asemenea, umplută cu masă ceramică sau masă de sticlă.

Pe la baza reactorului se suflă aer, care reduce continuu cantitatea de apă din produs. După ieșirea din aparat, azotatul de amoniu este gata pentru granulare.

Aparatul necesită o aparatură de control automat; avantajul său constă în simplicitatea conducerii procesului tehnologic și în durata scurtă de menținere a materialului în aparat și a debitelor în cazul unei dereglări a intrărilor acidului azotic și amoniacului. Reacția se menține întotdeauna în mediu alcalin, iar temperaturile din reactor se măsoară pe cinci trepte.

În unele cazuri, după necesitățile de fabricație, produsul obținut se poate stabili la o concentrație de sub 90% și expedia la consumator ca atare, în cisterne construite special. Pentru necesitățile agricole în general, azotatul de amoniu se granulează în granule de dimensiuni cuprinse între 1 și 3 mm.

Procedeul de granulare se bazează în special pe folosirea căldurii latente de cristalizare, care favorizează evaporarea oricărei cantităţi de apă reziduală ce se mai găseşte în topitura de azotat de amoniu.

În prezent se practică mai multe metode de granulare, şi anume :

— Granularea în turnuri de beton armat de diametre mari (între 12 şi 16 m) şi foarte înalte (peste 40 m), care au la partea superioară granulatoare centrifugale.

— Granularea în turnuri metalice de aluminiu şi răcirea cu aer în curent ascendent.

— Granularea pe bandă metalică răcită cu apă.

În ultimul timp se fac încercări pentru a se granula azotatul în granulatoare-disc de tipul celor folosite la superfosfaţi, părăsindu-se ideea granulării în tamburi rotativi, utilizaţi pînă acum în fabricarea de îngrăşăminte mixte.

În procedeul S t e n g e l, turnul de granulare este construit din tablă de aluminiu susţinută pe un schelet metalic — ceea ce aduce economii de material prin reducerea cu 1/3 a înălţimii turnului faţă de turnurile obişnuite de beton. În afară de aceasta, procedeul mai prevede răcitor-tambur, site vibratoare, tambur de pudrare a granulelor cu pămînt de diatomee şi instalaţii de colectare şi dizolvare a prafului şi particulelor mai mari, care au fost separate pentru a fi reintroduse în circuit prin intermediul acidului azotic, înainte de a intra în fabricaţie în faza de neutralizare — concentrare.

În ultimul timp, turnurile de granulare de beton se construiesc pe principiul patului fluidizat; practic, s-a determinat o viteză optimă de 0,7 m/s pentru aerul introdus în turn, iar înălţimea patului fluidizat să fie cuprinsă între 50 şi 100 mm.

De asemenea patul fluidizat este realizat prin montarea la partea inferioară a tuburilor de granulare a unui taler din V2A găurit şi a unui sistem de injectare a aerului cu ventilatoare, care fac să dispară o serie întreagă de utilaje necesare răcirii şi deci să scadă valoarea de investiţii (nemaifiind nevoie de instalaţii speciale, ca : tamburi, benzi de transport etc.).

În fabricaţia curentă, azotatul de amoniu este trimis la ambalare prin benzi de transport obişnuite, care datorită unui anumit unghi de taluz natural al materialului, ($\measuredangle 12°$) fac ca aceste benzi să fie foarte lungi şi să necesite estacade acoperite. Se preconizează ca, imediat ce a ieşit de la granulare, materialul să fie transportat pneumatic la ambalare şi depozitare.

Se ştie că la ambalarea azotatului de amoniu se folosesc, datorită caracterului său higroscopic, saci de hîrtie în mai multe foi, bituminizaţi. Se pune problema înlocuirii acestora fie cu saci din material plastic (polietilenă etc.), fie prin sistemul depozitării în vrac cu protecţie din materiale plastice pe o arie amenajată special.

În afară de cele menţionate, problemele de protecţie a instalaţiilor de acid azotic diluat şi azotat de amoniu necesită o serioasă atenţie, dat fiind caracterul corosiv al acestor produse.

Instalaţiile şi conductele sînt în general confecţionate din oţel inoxidabil de tipul V2A şi V4A. Fundaţiile utilajelor trebuie întotdeauna protejate antiacid, fie cu chit antiacid, fie cu tablă de oţel V2A.

În fabricile de azotat de amoniu s-a constatat că la anumite faze utilajele pot fi confecţionate şi din aluminiu, care reprezintă şi siguranţă şi, în parte, o economie de investiţii.

Din acest punct de vedere există preocuparea ca anumite utilaje din diferite faze de fabricaţie a azotatului de amoniu să fie construite din aliaje de aluminiu sau aluminiu pur, menţinîndu-se din oţel V2A numai cele de la faza de neutralizare şi corecţie pînă la concentraţia de 83%. La acid azotic, unde se pare că înlocuirea tablei de otel inoxidabil este mai dificilă, anumite conducte cu fluide reci ar putea fi înlocuite cu materiale plastice de genul CPV. Mai mult, se tinde ca fabricile de azotat de amoniu să aibă şi părţi din hala de fabricaţie construite din schelet metalic (OL) protejate (zidăria şi betonul fiind foarte mult atacate), iar ferestrele şi uşile confecţionate din tablă de aluminiu, mai rezistentă la coroziune decît oţelul obişnuit.

Trebuie precizat, de asemenea, că problema amplasării utilajelor în aer liber, pentru aceste două procese de fabricaţie, nu este complet rezolvată, datorită şi unui specific termic al unor utilaje. Pînă în prezent au rămas în hale pompele cu încălzire, turbocompresoarele de gaze, rezervoarele cu topitură de azotat de amoniu şi utilajele care deservesc turnurile de granulare.

PREPARAREA ^{131}I DE ACTIVITATE SPECIFICĂ RIDICATĂ *

C. Chiotan, I. Dema, P. T. Frangopol, E. Gîrd şi V. Voicu

Pe lîngă întrebuinţarea sa în lucrările de cercetare chimică, radioizotopul ^{131}I are o largă aplicare şi în cercetările medicale privind funcţionarea glandei tiroide. Cantităţile de iod cerute de tiroidă sînt minime. Pentru experienţe sau tratamente cu radioiod de depus în tiroidă în doze terapeutice, se cere ca acesta să aibă o activitate specifică ridicată. Radioiodul fără purtător este materialul ales pentru aceasta, şi anume ^{131}I, care dintre toţi izotopii iodului are perioada de înjumătăţire cea mai potrivită pentru cercetări şi întrebuinţări medicale.

Principial ^{131}I — după metodele indicate în literatură — se poate obţine :

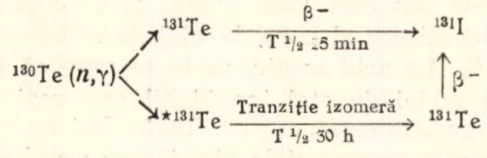
a) prin iradierea telurului natural cu neutroni termici ;

b) din produşii obţinuţi la fisiunea uraniului.

După materia primă folosită, ^{131}I poate fi obţinut din : telur elementar, bioxid de telur sau acid teluric.

Telurul natural se prezintă ca un amestec de 8 izotopi stabili ** [1], dintre care trei, ^{126}Te, ^{128}Te şi ^{130}Te***, dau prin iradiere cu neutroni termici izotopii iodului.

Reacţiile nucleare de obţinere a ^{131}I sînt :



Mulţi autori au dat timpul de înjumătăţire al ^{131}I ca aproximativ 8 zile, Abelson [3] dă 7,8 zile, Downing şi colaboratorii [4] arată că spectrul de radiaţii este simplu cu un maximum al energiei de 0,595 MeV, aici existînd şi două radiaţii γ în cascadă cu energii de 80 keV şi 367 keV.

Din combinarea valorii găsite prin măsurători proprii cu alte valori publicate în literatură, Burkinshaw [5] arată că valoarea cea mai probabilă a timpului de înjumătăţire împreună cu erorile standard este 8,0545± 0,0063 zile.

În primele date privitoare la separarea ^{131}I din telur [6], amestecul era dizolvat în acid azotic după adăugarea iodurii de sodiu ca purtător, iar iodul eliberat se distila în soluţie de SO_3HNa. Perlman, Chaikoff şi Morton [7] nu au obţinut un randament corespunzător prin această metodă şi mai tîrziu [8] dizolvă telurul într-o soluţie fierbinte de oxid cromic şi acid sulfuric, distilînd tot iodul după o reducere cu un exces de acid oxalic.

Se indică, de asemenea, prepararea ^{131}I fără purtător [9, 10] într-o soluţie neutră sau slab bazică cu o concentraţie de 0,3—1,0 mC/ml, cu un conţinut total de solid care nu depăşeşte 1 mg/ml (telur maxim 0,1 mg/ml).

Primele date detaliate publicate privind prepararea se găsesc în Kamen [11], după care încep să fie cunoscute diferite procedee [9, 10, 12—20].

Reabcikov [10] propune o metodă avantajoasă de preparare a ^{131}I în condiţii de laborator şi semipilot prin iradierea TeO_2 în loc de telur metalic. Comparativ cu aceasta, autorii metodelor de topire alcalină [15] folosesc topirea telurului iradiat în NaOH. După dizolvare şi filtrare, soluţia alcalină obţinută se evaporă pînă la un volum determinat. ^{131}I se oxidează la ionul iodat, după care agenţi reducători reduc iodatul la iod elementar, care se distilă şi se prinde într-o soluţie bazică. În produsul final s-au identificat ioni de CO_3^{2-}, SO_3^{2-} şi SO_4^{2-}. Metoda este lungă şi complicată.

Metoda oxidoreducerii [16] foloseşte telur metalic, dizolvat prin încălzire în amestec de H_2SO_4 18 *n* şi 50% CrO_3. Radioiodul format în urma adăugării de acid oxalic este distilat, după cum a fost menţionat anterior, fiind prins într-o soluţie alcalină. Metoda este descrisă detaliat [11,13], dîndu-se şi date privitoare la puritatea produsului obţinut. Randamentul în ^{131}I este peste 90%, în schimb se constată o aciditate destul de ridicată datorită prezenţei acizilor oxalic, formic şi carbonic. Îndepărtarea acestei deficiente este realizată printr-o distilare repetată [18].

Utilizarea acidului teluric [12] drept ţintă (H_6TeO_6) are avantajul de a fi solubil în apă, eliminînd reactivi necesari dizolvării ţintei — susceptibil de a fi antrenaţi în distilare— şi permitînd obţinerea de soluţii finale foarte pure.

Din TeO_2 ca materie primă, ^{131}I poate fi separat prin distilare uscată [20] sau prin distilare umedă [14].

Partea experimentală

Bioxidul de telur — pulbere — iradiat timp de 3—4 săptămîni, 40 ore săptămînal, în reac-

---

* Lucrarea a fost prezentată la sesiunea festivă de comunicări a Institutului de fizică atomică, 4—6 mai 1961.

** Telur : 120 (0,089%) ; 122 (2,46%) ; 123 (0,87%) ; 124 (4,61%) ; 125 (6,99%) ; 126 (18,7%) ; 128 (31,79%) ; 130 (34,49%).

*** Fiecare izotop activ există în două stări izomere, una care se dezintegrează în cealaltă, deşi amîndouă sînt formate prin reacţie (n,γ). Prin emisie β iau naştere izotopii ^{127}I, ^{129}I şi ^{131}I, respectiv din ^{127}Te, ^{129}Te şi ^{131}Te. Reacţiile au fost elucidate de Seaborg, Livingood şi Kennedy [2].

torul I.F.A. la un flux de 1.10^{13} n/cm^2. s, se dizolvă sub agitare magnetică într-o soluţie de NaOH 10% (40 ml soluţie la 10 g TeO_2). Soluţia se filtrează acidulîndu-se cu H_2SO_4 (1:1) în porţiuni mici (~33 ml H_2SO_4 pentru 10 g TeO_2). Precipitatul format la început se dizolvă uşor pe măsură ce are loc acidularea. Sub această formă, amestecul este introdus în balonul *A* (fig. 1) cu ajutorul sifonului D_1. În acelaşi mod se introduce în balonul *A* o soluţie de $Fe_2(SO_4)_3$ 1,5% (10 ml soluţie pentru 10 g

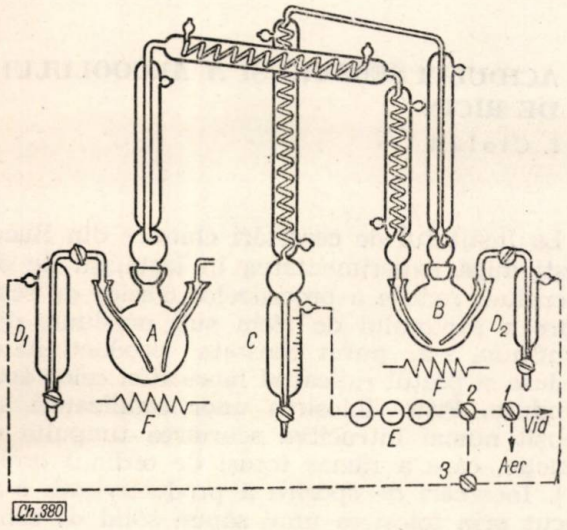


Fig. 1. Instalaţia pentru distilarea ^{131}I din TeO_2 iradiat:

A, B – baloane de distilare; *C* – recipient de colectare a distilatului; D_1, D_2 – sifoane; *E* – baterie de barbotare şi vase-tampon; *F* – reşouri electrice: *1, 2, 3* – robinete pe liniile de vid.

TeO_2) necesară asigurării stării oxidării iodului. Se distilă în vid, iar produsul obţinut este colectat în balonul *B*, care conţine în prealabil o soluţie titrată de NaOH. Distilarea durează 2—4 ore. Accelerarea distilării nu este indicată, întrucît sînt antrenate impurităţi de Te şi SO_4^{2-}

Distilarea este împiedicată către sfîrşit de depunerea reziduului de acid teluric. Adăugarea de 100 ml apă distilată permite continuarea distilării şi obţinerea implicită a unui randament mai ridicat.

Concentrarea soluţiei de ^{131}I se realizează prin evaporare în balonul *B*; apa rezultată este colectată în recipientul *C*, în care se găseşte o cantitate de hidroxid de sodiu pentru reţinerea eventualelor pierderi de iod. Practica a arătat că în recipientul *C* nu se semnalează activităţi.

Datele din literatură indică la o distilare repetată obţinerea ^{131}I în primele fracţiuni [14, 18]. Concentrarea prin reţinere cu ajutorul diverselor răşini schimbătoare de ioni şi eluarea cu HCl 6 *n* [21] şi NaCl de diverse concentraţii nu au dus la rezultate satisfăcătoare pentru radioiodul destinat întrebuinţărilor medicale. Autorii au constatat prin aplicarea nu a distilării ci a evaporării soluţiei alcaline de ^{131}I că activitatea specifică a soluţiei nu rămîne constantă, ci se înregistrează o creştere simţitoare.

Gradarea recipientului *C* uşurează urmărirea volumului colectat. Distilarea şi evaporarea pot fi făcute concomitent, aceasta ducînd la micşorarea sensibilă a timpului de lucru.

Soluţia de ^{131}I astfel obţinută este scoasă din balonul *B* şi neutralizată cu HCl *n* (nu au fost folosite soluţii mai diluate pentru a nu dilua soluţia de ^{131}INa, consumul de HCl fiind astfel de 1—2 ml) pînă la un *p*H=7. Se calculează cantitatea de clorură de sodiu rezultată din neutralizare şi se corectează eventual concentraţia acesteia prin adaos de noi cantităţi de NaCl, pînă la concentraţia corespunzătoare serului fiziologic (9 mg/ml).

Prin această metodă au fost obţinute soluţii izotonice de *p*H=7, după cerinţele medicale, de activităţi specifice mai mari de 10 mC/ml. Randamentul separării ^{131}I din TeO_2 iradiat în aceste condiţii este de circa 75%. Au fost obţinute astfel în mod curent cantităţi de radioiod de 300—400 mC la şarja de 40 g TeO_2.

Analiza prin spectrometrie γ şi cromatografie pe hîrtie [22] a ^{131}I nu a arătat prezenţa impurităţilor de Te, IO_3^- şi a altor impurităţi.

Analizele chimice efectuate pentru identificarea eventualelor urme de metale grele, arsen, Fe^{2+}, SO_4^{2-} etc. nu au indicat prezenţa acestora peste limitele admise pentru iodura de sodiu în scopuri medicale.

Aducem mulţumirile noastre lui E. A. Ivanov şi M. J. Cristu pentru ridicarea spectrelor γ la probele de ^{131}I, precum şi lui D. Papae pentru sprijinul preţios în efectuarea tuturor lucrărilor.

INSTITUTUL DE FIZICĂ ATOMICĂ AL ACADEMIEI R.P.R.

LABORATORUL DE PREPARARE A RADIOIZOTOPILOR

BIBLIOGRAFIE

1. Haissinsky M., La chimie nucléaire et ses applications, Masson, Paris, 1957.
2. Seaborg G. T., Kennedy J. W., Livingood J. J., Phys. Rev., 1940, *57*, p. 363.
3. Abelson F., Phys. Rev., 1939, *56*, p. 1.
4. Downing J. R., Deutsch M., Roberts A., Phys. Rev., 1942, *61*, p. 686.
5. Burkinshaw L., Phys. in Med. Biol., 1958, *2*, p. 255; cf. NSA, 1958, 12, 10.183.
6. Seaborg G. T., Livingood J. J., Phys. Rev., 1938, *54*, p. 775.
7. Perlman I., Chaikoff I. L., Morton M. E., J. Biol. Chem., 1941, *139*, p. 433.
8. Perlman I., Chaikoff I. L., Morton M. E., J. Endocrinol., 1942, *30*, p. 487.
9. Cook L. G., Simionovitch C., CI-600.
10. Cook G. B., Seligman H., Whitehouse W. J., AERE C/R — 311.
11. Kamen M., Radioactive Tracers in Biology, Academic Press Inc., New-York, 1947, p. 231.
12. Constant R., J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, p. 133.
13. Kenny A. W., Spragg W. T., J. Chem. Soc., 1949, p. 323; Kenny A. W., Spragg W. T., AERE C/R — 349.

14. Riabcikov D. J., Ermakov A. H., Cozîreva L. S., Oreşko V. S., Analiza atomilor marcaţi în chimia analitică, Ed. Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1955.
15. Levy M., Keston A. S., Undenfried S., J. Am. Chem. Soc., 1948, *70*, p. 2289.
16. Ballantine D. S., Natl. Nucl. Eng. Series. Div. IV, *9*, Radiochem. Studies, The Fission Products, 1951, *3*, p. 1639, Mc. Graw Hill, London, 1951; Ballantine D. S., MDDC — 1600.
17. Arrol W. J., AERE I/R-777.
18. Miles B. J., Fletcher C. W., Faines R. A., Payne B. R., Huiswell F., AERE I/R — 1038.
19. Evans C. C., Stevenson J., Brit. Pat. 763.865; cf. CA, 1957, *51*, 78970.
20. Taugböll K., Blix U., JENER-18, 34, 52; Samsahl R., Taugböll K., Proc. Conf. Peac. Uses, Geneva, 1955, XIV, p. 101.
21. Inarida M., J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sect., 1960, *80*, p. 400.
22. Chiotan C., Născuţiu T., Zamfir I. (în curs de publicare).

PROCEDEU PENTRU FABRICAREA CONTINUĂ A ACIDULUI SEBACIC ŞI A ALCOOLULUI OCTILIC DIN ULEI DE RICIN

Dr. I. Gavăt şi ing. I. Ciolan

Valorificarea uleiului de ricin prin procedee chimice a constituit o preocupare mai ales în ultimii 20 de ani. Pînă la această perioadă uleiul de ricin era folosit în cantităţi relativ reduse la fabricarea lacurilor, săpunurilor, cernelurilor şi ca lubrifiant. În ultimul timp importanţa uleiului de ricin a crescut considerabil datorită noilor posibilităţi de valorificare în procesul de producere a diferitelor produse industriale cu tonaj şi efect economic ridicat. Dintre acestea, semnalăm pe cele mai importante :

- Ulei de ricin
  - Transformarea grupei OH
    - Sulfonare (detergenţi)
    - Acetilare (plastifianţi)
  - Hidrogenarea — Grăsimi solide
  - Ruperea catenei
    - Acid undecilenic + oenantol (fibra Rilsan)
    - Acid sebacic + alcool octilic (plastifianţi, poliamide, uleiuri speciale)

În ţara noastră — producătoare de ulei de ricin — aceste procedee de valorificare superioară au fost luate în considerare abia în ultimul deceniu. S-a trecut la transformarea uleiului de ricin în acid sebacic şi alcool octilic secundar.

Reacţia principală este :

$$CH_3(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH-(CH_2)_8-COOAlc+$$

$$+2H_2O+AlcOH \longrightarrow AlcOOC-(CH_2)_8-COOAlc+$$

$$+CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+2H_2$$

Mai are loc şi reacţia :

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \longrightarrow CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+H_2$$

La Institutul de cercetări chimice din Bucureşti după experimentarea în instalaţii de dimensiuni reduse a procedeelor clasice de scindare a săpunului de ricin sub presiune, discontinuu, s-a putut constata productivitatea redusă şi preţul ridicat al fabricaţiei celor două produse. Prin folosirea unor catalizatori s-a reuşit numai întrucîtva scurtarea timpului de reacţie, care a rămas totuşi de ordinul orelor [1]. Încercări de sporire a productivităţii s-au făcut prin folosirea unui săpun solid de sodiu în locul soluţiei apoase de săpun, tot în aparatură de presiune şi cu timp de reacţie îndelungat [2].

În scopul stabilirii unor condiţii de lucru mai bune, a fost studiat timpul de reacţie pentru scindarea ricinoleatului alcalin în acid sebacic şi alcool octilic. S-a constatat astfel că viteza reacţiei de scindare este sub 1 min la temperaturile obişnuite de lucru. Această constatare a permis elaborarea la ICECHIM a unui nou procedeu [5, 6], care prezintă următoarele avantaje faţă de procedeele cunoscute :

a) presiune normală;
b) utilaj simplu şi uşor de realizat;
c) funcţionare continuă;
d) productivitate mare.

Din literatură se mai cunoaşte un singur procedeu continuu [3]. Acesta presupune operarea sub presiune; ca rezultat apar mari dificultăţi de construcţie şi reglaj.

În figura 1 se redă schema instalaţiei. Procedeul se aplică astfel : soluţia de săpun se

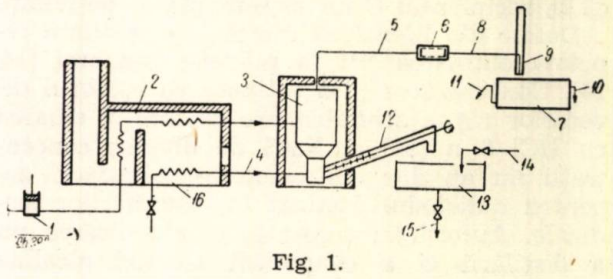


Fig. 1.

pompează *1* în cuptorul tubular *2*, unde are loc reacţia de scindare. Produsele trec în separatorul *3*, de unde vaporii de apă, hidrogenul, vaporii de octanol şi octanonă sînt răciţi în condensatorul *6*. Fracţiunea octanol-octanonă se separă *10* de apă în vasul florentin 7. Hidrogenul se trimite la coşul *9*. Produsele topite colectate la baza separatorului sînt tratate cu vapori supraîncălziţi, pentru desăvîrşirea reacţiei de scindare, şi descărcate în mod continuu *12* în vasele de dizolvare *13, 14*. Soluţia alcalină obţinută *15* se prelucrează în mod obişnuit, prin acidulare, la valori de *p*H diferite ; sînt separaţi pe rînd acizi graşi şi acid sebacic ; aceştia sînt izolaţi prin decantare, respectiv filtrare.

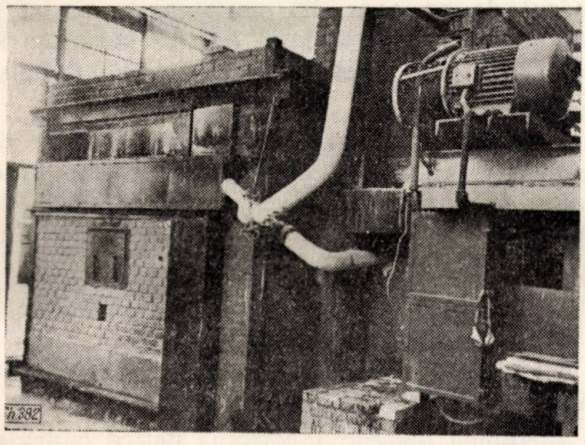


Fig. 2. Cuptor de scindare continuă.

Procedeul a fost experimentat la Fabrica SIN, la scară semiindustrială; în prezent instalaţia respectivă a intrat în producţie. În funcţie de condiţiile de operare ale instalaţiei se obţin următoarele produse, în procente, faţă de greutatea uleiului de ricin introdus în fabricaţie:

acid sebacic	30—40% ;
alcool octilic secundar	4—8 % ;
octanonă	3—7 % ;
acizi graşi	25 %.

Glicerina din uleiul de ricin, circa 15 %, se distruge în cursul reacţiei de scindare.

Pentru reducerea viscozităţii masei de reacţie s-a folosit la saponificare, simultan, hidroxid de sodiu şi de potasiu. S-au introdus şi cantităţi reduse de $Cd(NO_3)_2$ [4].

Procedeul descris prezintă posibilitatea reducerii sau eliminării totale a hidroxidului de potasiu şi a $Cd(NO_3)_2$, fără a diminua randamentul.

De asemenea, există posibilitatea utilizării de acid ricinoleic, cu recuperarea glicerinei şi utilizarea parţială de carbonaţi alcalini, pentru prepararea soluţiei de ricinoleat alcalin.

În plus, se apreciază că prin măsuri tehnico-organizatorice potrivite, consumurile specifice pot fi simţitor reduse.

BIBLIOGRAFIE

1. Shu Kung şi Wen-Hsi Lin, Chemistry (Taipei), 1959, p. 69—78.
2. Brevet S.U.A., 2.580.931 — 0.1.01.1952.
3. Brevet german 1.017.156 — 10.10.1957.
4. Brevet Brit. 698.154 — 07.10.1953.
5. Brevet R.P.R. 42.727.
6. Bull. of. Prop. Ind. 1961, 31 martie, p. 3040.

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN
Vol. VIII
Colectiv ASIT

Elaborare nouă

Lexiconul Tehnic Romîn este o lucrare de largă informare enciclopedică în domeniul tehnicii şi al ştiinţelor ei de bază, care constituie un sprijin important pentru ştiinţa şi tehnica romînească, contribuie la unificarea şi la fixarea terminologiei tehnice romîneşti. La realizarea ei au contribuit cîteva sute de colaboratori—academicieni, membri corespondenţi ai Academiei R.P.R., doctori în ştiinţe, cadre universitare dintre cele mai calificate, ingineri şi tehnicieni care activează nemijlocit în aproape toate ramurile industriale.

Lexiconul Tehnic Romîn cuprinde un vast material documentar din 70 de discipline de bază. Termenii definiţi în Lexicon cuprind descrierea maşinilor, aparatelor, instalaţiilor, operaţiilor, fenomenelor şi a altor probleme întîlnite frecvent în producţie şi în cercetarea ştiinţifică.

Pînă în prezent au apărut primele opt volume din noua elaborare. Ultimul volum (vol. VIII) apărut recent în Editura Tehnică cuprinde literele Fis-Gz; conţine circa 4 150 termeni directori, 900 termeni secundari explicaţi în text şi aproximativ 1 500 figuri.

Lucrarea se adresează inginerilor, tehnicienilor, cercetătorilor, proiectanţilor, cadrelor didactice, studenţilor şi muncitorilor cu un nivel tehnic mai ridicat.

În această serie de articole se vor prezenta metodele moderne de analiză spectrochimică şi se va pune la dispoziţia cititorilor materialul necesar aplicării şi perfecţionării acestor metode.

După o prezentare a aparatelor obişnuite în analiza spectrală de emisie, a surselor de excitare şi a sistemelor de înregistrare a spectrelor, va urma o expunere schematică a mecanismului de formare a spectrelor de emisie; seria de articole va fi încheiată cu prezentarea metodelor practice de analiză calitativă şi cantitativă pentru determinarea compoziţiei chimice a probelor în diferite stări de agregare: solidă, lichidă, gazoasă.

SPECTROSCOPIE CHIMICĂ APLICATĂ

I. Aparate spectrale

Maria Sterghiu-Frimescu şi D. Săndulescu

Metodele spectroscopice s-au impus în ultima vreme ca mijloc de cercetare şi analiză în laboratoarele de chimie din industrie şi institutele de cercetări. Această importanţă crescîndă este determinată de caracteristicile esenţiale ale metodelor spectrografice, caracteristici prin care se deosebesc de metodele chimice.

Astfel, posibilitatea identificării şi determinării unui număr mare de elemente dintr-o probă de analizat, printr-o singură operaţie, timpul relativ scurt de execuţie a unei analize şi sensibilitatea ridicată şi precizia analizei fac ca metodele spectrografice de emisie să fie tot mai mult utilizate şi perfecţionate pentru asigurarea unor analize eficiente ca rapiditate, sensibilitate şi precizie.

De la început se reamintesc noţiunile generale caracteristice radiaţiilor.

Lumina albă poate fi descompusă cu ajutorul unei prisme sau al altor sisteme de dispersie, în radiaţiile monocromatice componente; fiecare din aceste radiaţii este caracterizată printr-o anumită perioadă T sau frecvenţă ν.

Radiaţia se propagă în vid cu viteza $c = (2{,}99776 \pm 0{,}0004).10^{10}$ cm^{s-1} identică pentru toate radiaţiile, iar într-un mediu de indice refracţie n — cu viteza $\frac{c}{n}$, care depinde de frecvenţa ν.

Lungimea de undă λ a unei radiaţii monocromatice este dată de relaţia:

$$\lambda = cT = \frac{c}{\nu}. \qquad (1)$$

Unităţile de măsură a parametrilor care caracterizează o radiaţie monocromatică sînt:

Lungimea de undă λ se măsoară de obicei în unităţi Angström (simbol Å) care reprezintă unitatea de lungime egală cu 1/6438,4696 din radiaţia roşie a cadmiului; un Angström este practic egal cu 10^{-8} cm sau 10^{-10} m. Alte unităţi de măsură folosite în spectroscopie pentru lungimea de undă sînt micronul $\mu = 10^{-6}$ m şi milimicronul $m\mu = 10^{-9}$ m.

Frecvenţa unei radiaţii ν reprezintă numărul de perioade din unitatea de timp; o unitate de frecvenţă egală cu 10^{12} perioade pe secundă este Fresnel-ul, cu simbolul obişnuit f.

O altă caracteristică mai des folosită ca frecvenţa în descrierea spectrelor este „numărul de unde" care reprezintă numărul de unde pe unitatea de lungime şi este dat de:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \qquad (2)$$

Unitatea de măsură curent folosită pentru numărul de unde este cm^{-1}.

Regiunea undelor electromagnetice cuprinsă între 300 μ — 100 Å poate fi împărţită în trei domenii, în care-şi găseşte aplicaţie spectroscopia de emisie şi de absorbţie, şi anume: domeniul infraroşu, vizibil şi ultraviolet. Regiunea infraroşie a spectrului este împărţită în trei domenii: infraroşu apropiat cu domeniul de lungimi de undă între 0,78—3μ; infraroşu mediu între 3—30μ şi infraroşu îndepărtat cuprins între 30—300μ.

În regiunea vizibilă a spectrului sînt situate radiaţiile de lumină care pot fi observate vizual şi sînt cuprinse în intervalul 3 800 — 7 800 Å.

Regiunea ultravioletă a spectrului se consideră divizată în două regiuni spectrale, una cuprinsă între 3 800 — 2 000 Å, transmisă de cuarţ şi de aer, denumită simplu „regiunea ultravioletă" şi alta între 2 000 — 100 Å, în care absorbţia cuarţului şi a oxigenului din aer este importantă (în acest domeniu se lucrează numai cu spectrografe cu vid).

Regiunea de la 2 000—1 200 Å, denumită şi „regiunea Schumann" poate fi cercetată cu optică de fluorină, iar regiunea sub 1 200 Å a fost studiată de Lymann cu spectrografe de vid cu reţea.

Figura 1 reprezintă un spectru complet al radiaţiilor cu diferite domenii de lungimi de undă şi cu detectorii de radiaţii corespunzători.

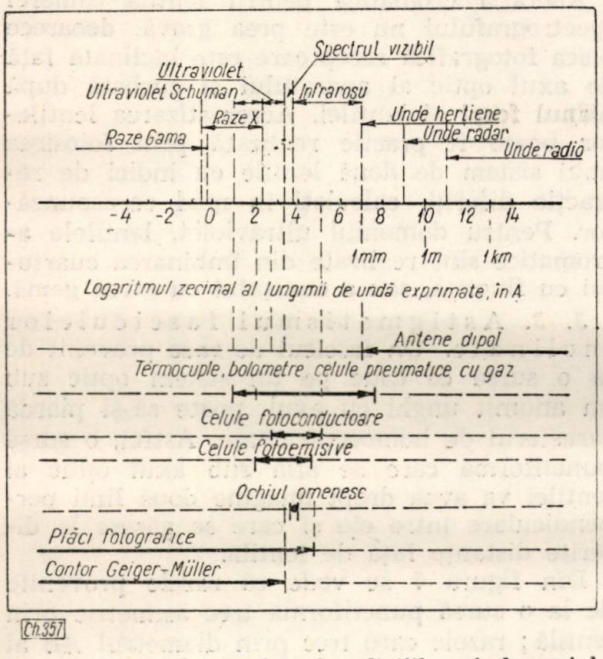


Fig. 1. Spectrul complet al radiaţiilor şi domeniul de utilizare al detectorilor de radiaţii.

Analiza unui spectru cuprinde o evaluare a poziţiei, deci a lui λ, a intensităţii şi uneori a stării de polarizare a radiaţiilor. Toate operaţiile care se ocupă cu determinarea lungimii de undă a benzilor de absorbţie sau de emisie formează obiectul „spectrometriei" iar măsurarea intensităţilor acestor benzi constituie obiectul „spectrofotometriei".

Lumina policromată produsă de o sursă poate fi analizată prin spectrul său, cu ajutorul unui aparat spectral, care, după sistemul de descompunere a luminii poate fi :

— cu prismă ;
— cu reţea de difracţie ;
— interferenţial.

Aparate spectrale cu prismă

1. Elementele principale ale unui aparat spectral cu prismă sînt reprezentate schematic în figura 2, iar figura 3 reprezintă fotografia

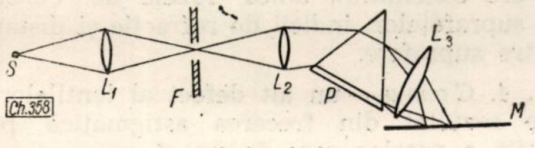


Fig. 2. Schema optică a unui aparat spectral cu prismă.

unui spectrograf cu prismă Zeiss Q-24, întrebuinţat în laboratoarele de analiză chimică.

Lumina produsă de o sursă S este focalizată de lentila sau de sistemul de lentile L_1 pe fanta spectrografului F. De aici, lumina cade pe lentila colimatoare L_2 în al cărei focar este

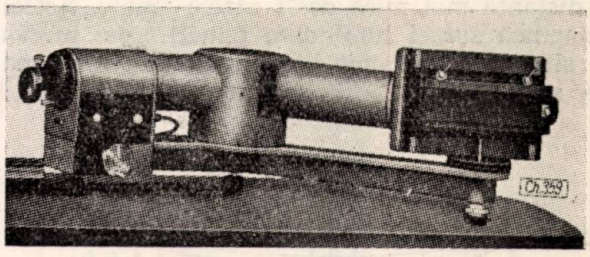


Fig. 3. Spectrograful cu prismă Zeiss Q-24.

situată fanta ; fasciculul de raze paralele astfel obţinut ajunge pe prisma spectrografului P, situată în poziţia de minim de deviaţie pentru radiaţiile medii. Cu ajutorul lentilei camerei L_3, radiaţiile monocromatice, rezultate din descompunerea luminii de către prismă, sînt focalizate în planul său focal M, unde se află sistemul de înregistrare. În acest plan focal se obţin „liniile spectrale", care sînt formate din imaginile fantei în radiaţiile monocromate de diferite lungimi de undă — λ_i.

2. Fanta unui aparat spectral constituie unul din elementele esenţiale în obţinerea unor linii spectrale clare, deoarece ea devine sursa de lumină a cărei imagine repetată constituie spectrul şi a cărei lărgime determină atît intensitatea liniei cît şi puterea de rezoluţie.

Marginile fantei trebuie să fie perfect paralele şi fără crestături, care ar putea da loc fenomenului de difracţie.

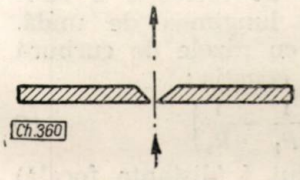


Fig. 4. Secţiune în fantă.

În general, fantele spectrografului sînt obţinute prin tăierea unor lame din metal necorodabil, la un unghi de 45°— cum este reprezentat în figura 4 ; ambele suprafeţe se deplasează simetric, printr-un dispozitiv mecanic micrometric pe al cărui tambur se poate citi lărgimea fantei.

3. Lentilele şi erorile lor. Majoritatea aparatelor spectrale de dispersie mijlocie folosesc lentile pentru colimarea şi focalizarea fasciculului luminos. Problema fundamentală constă în formarea unei imagini corecte a obiectului, ceea ce presupune înlăturarea celor şase erori pe care le au lentilele, şi anume : aberaţia sferică, aberaţia cromatică, astigmatismul, coma, curbura cîmpului şi distorsiunea imaginii. Vom discuta în continuare natura acestor erori.

3. 1. Aberaţia de sfericitate este o eroare comună tuturor lentilelor ale căror suprafeţe sînt porţiuni de suprafeţe de sfere şi constă în faptul că razele care cad la periferia unor astfel de lentile sînt focalizate la o distanţă mai mică decît razele axiale. Astfel imaginea sursei luminoase punctiforme nu va fi situată în focarul lentilei, ci se va forma pe axul optic sub forma unui segment.

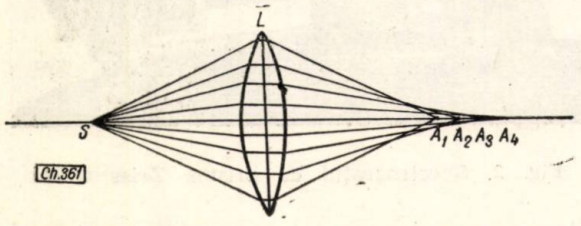


Fig. 5. Aberaţia de sfericitate longitudinală.

Valoarea aberaţiei de sfericitate depinde de curbura lentilei, de indicele de refracţie, iar în cazul unei lentile asimetrice, va depinde de suprafaţa care este îndreptată spre sursă. Aberaţia de sfericitate pentru lentila colimatoare trebuie îndepărtată deoarece împiedică formarea unui fascicul paralel pentru iluminarea prismei. Aberaţia de sfericitate la lentila camerei produce — pentru o sursă punctiformă — o imagine asemenea unei pete luminoase, în planul focal al camerei. Înlăturarea acestei aberaţii se poate face practic prin folosirea sistemelor de două lentile, una pozitivă (convergentă) pentru care aberaţia este mai mică decît zero — adică toate zonele îşi formează imaginea înainte de focar — şi una negativă (divergentă) care prezintă o aberaţie de semn contrar.

3. 2. Aberaţia cromatică este produsă de dependenţa indicelui de refracţie a substanţei transparente de lungimea de undă. Astfel, pentru o lentilă cu razele de curbură R_1 şi R_2 se poate stabili ecuaţia:

$$\frac{1}{f} = (n-1)\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) \qquad (3)$$

care arată că valoarea lui f (distanţa focală) va fi cu atît mai mică cu cît n (indicele de refracţie relativ) va fi mai mare. De aici rezultă „aberaţia cromatică de poziţie" sau „ aberaţia cromatică longitudinală" datorită căreia, chiar în cazul unor raze paraxiale, un fascicul policromat are o serie întreagă de focare situate de-a lungul segmentului O_1—O_2 pe axul optic.

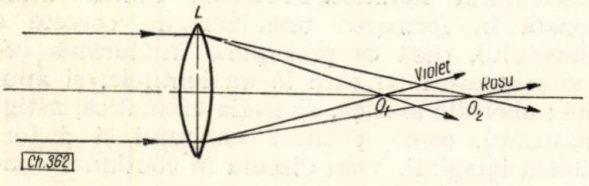


Fig. 6. Aberaţia cromatică longitudinală.

Din această cauză, o lentilă colimatoare simplă nu este capabilă să formeze raze paralele, ceea ce înseamnă că iluminarea feţei prismei nu este uniform realizată.

Aberaţia cromatică pentru lentila camerei spectrografului nu este prea gravă, deoarece placa fotografică receptoare este înclinată faţă de axul optic al aparatului şi curbată după planul focal al lentilei. Acromatizarea lentilelor poate fi practic realizată prin folosirea unui sistem de două lentile cu indici de refracţie diferiţi, calculaţi în mod corespunzător. Pentru domeniul ultraviolet, lentilele acromatice sînt realizate din îmbinarea cuarţului cu fluorita, sau a cuarţului cu sarea gemă.

3. 3. Astigmatismul fasciculelor înclinate. Un fascicul de raze provenit de la o sursă ce cade pe un sistem optic sub un anumit unghi cu axul poate să-şi piardă caracterul de homocentricitate. Astfel, o sursă punctiformă care se află sub axul optic al lentilei va avea drept imagine două linii perpendiculare între ele şi care se găsesc la diferite distanţe faţă de lentilă.

Din figura 7 se vede că razele provenite de la o sursă punctiformă trec asimetric prin lentilă; razele care trec prin diametrul AB al lentilei sînt focalizate după dreapta I, denumită şi „focarul sagital"; razele care trec prin diametrul vertical CD sînt focalizate după o dreaptă diferită I', denumită „focarul meridional". Planele focale în care se găsesc aceste două imagini I şi I' sînt situate la distanţe diferite faţă de planul principal; în acest plan imaginea va fi o pată difuză a cărei formă va depinde de poziţia planului.

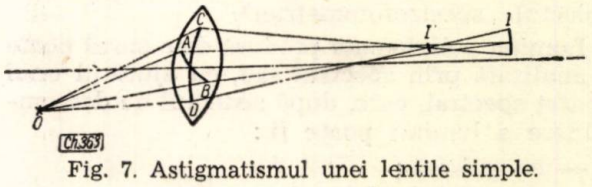


Fig. 7. Astigmatismul unei lentile simple.

În planele intermediare situate între planele extreme amintite mai sus, imaginea punctului va lua forma unor elipse de excentricităţi diferite, în afară de planul situat la jumătatea distanţei unde imaginea va fi un cerc. Astigmatismul unui sistem poate fi corectat prin alegerea convenabilă a elementelor constructive ale sistemului, adică razele de curbură ale suprafeţelor, indicii de refracţie şi distanţa dintre suprafeţe.

3. 4. Coma — un alt defect al lentilelor — este rezultat din trecerea astigmatică prin lentilă a razelor care formează un unghi cu axul optic. Aceasta este o eroare de acelaşi gen ca şi aberaţia de sfericitate, diferind prin faptul că provine de la o sursă punctiformă care nu este situată pe axul optic; în abera-

ţia de sfericitate, imaginea unei surse punctiforme apare deformată într-un cerc ; în coma, deformaţia corespunzătoare a imaginii poate lua forme foarte complicate şi diferite. Alegînd în mod convenabil diversele elemente componente ale sistemului, coma poate fi înlăturată într-o măsură foarte mare.

3. 5. Curbura planului imaginii. O consecinţă a astigmatismului este faptul că imaginea unui punct este reprezentată prin două linii perpendiculare. Imaginea unui obiect care trimite raze paralele, dar înclinate faţă de axul optic, va apărea în două cîmpuri care nu sînt plane, ci curbate. Curbura planului imaginii nu trebuie confundată cu curbura liniei spectrale, care va fi discutată ulterior. Odată cu înlăturarea astigmatismului se urmăreşte şi eliminarea curburii planului imaginii. În cazul spectografelor cu prismă şi cu lentilă a camerei fotografice, curbura planului imaginii poate fi înlăturată prin curbura plăcii fotografice după o singură dimensiune.

3. 6. Distorsiunea imaginii. Dacă razele emise de sursă spre lentilă formează unghiuri mari cu axul optic, imaginea formată — chiar şi pentru fascicule înguste — prezintă o nouă aberaţie condiţionată de faptul că mărirea sistemului depinde de unghiul pe care-l face fasciculul cu axul sistemului şi deci se schimbă pe măsură ce ne deplasăm din centrul imaginii spre periferie.

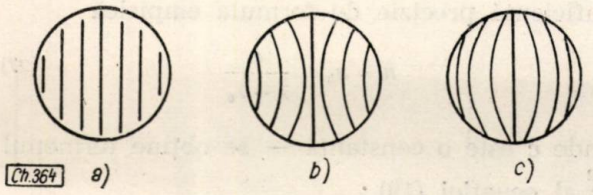


Fig. 8. Distorsiunea imaginii.

În figura 8 sînt prezentate cîteva forme de distorsiuni (*b*, *c*) şi imaginea nedeformată (*a*).

4. Prisma constituie partea principală a unui aparat spectral, fiind elementul optic cu ajutorul căruia se poate obţine dispersia luminii.

Studiul refracţiei prin prismă permite stabilirea unor ecuaţii importante în spectrografie.

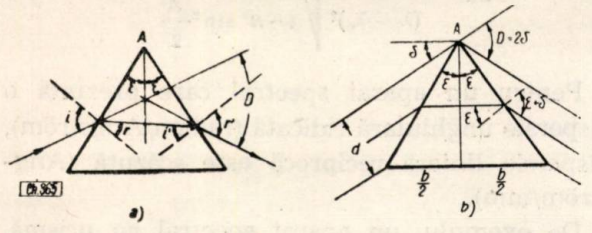


Fig. 9. Refracţia luminii în prismă : *a* — în cazul general şi *b* — în condiţiile deviaţiei minime.

Din examinarea geometriei figurii 9 *a* şi din legea refracţiei aplicată la cele două feţe ale prismei, care separă două medii cu indice de refracţie diferit, se deduc următoarele relaţii :

$$A = r + i' \tag{4}$$

$$\sin i = n \sin r \tag{5}$$

$$\sin r' = n \sin i' \tag{6}$$

$$D = i + r' - A \tag{7}$$

unde D este unghiul de deviaţie al razelor incidente. Valoarea unghiului de incidenţă i pentru care unghiul de deviaţie D este minim se calculează prin metoda obişnuită a analizei matematice, deci derivata funcţiei respective — în cazul nostru ecuaţia (7) — trebuie să fie egală cu zero.

Se obţine astfel :

$$\frac{dr}{di} + \frac{di'}{di} = 0 \tag{4'}$$

$$\cos i = n \cos r \frac{dr}{di} \tag{5'}$$

$$\cos r' \frac{dr'}{di} = n \cos i' \frac{di'}{di} \tag{6'}$$

$$\frac{dD}{di} = 1 + \frac{dr'}{di} \tag{7'}$$

Substituind (6′) în (7′) şi (4′) în (5′) rezultă în urma calculelor corespunzătoare, ecuaţia :

$$\frac{dD}{di} = 1 + n \frac{\cos i'}{\cos r'} \left(- \frac{\cos i}{n \cos r} \right). \tag{8}$$

Punînd ecuaţiei (8) condiţia de minim, se obţine :

$$\frac{\cos i'}{\cos r'} \cdot \frac{\cos i}{\cos r} = 1 \tag{9}$$

Ecuaţia (9) se mai poate scrie :

$$\frac{1 - \sin^2 i'}{1 - \sin^2 r'} = \frac{1 - \sin^2 r}{1 - \sin^2 i}, \tag{10}$$

iar cu ecuaţiile (5 şi 6) rezultă:

$$\frac{1 - \frac{\sin^2 r'}{n^2}}{1 - \sin^2 r'} = \frac{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}{1 - \sin^2 i}; \tag{11}$$

de unde :

$$\sin^2 r' = \sin^2 i, \tag{12}$$

adică :

$$r' = \pm i \tag{13}$$

În cazul unei prisme $r' = + i$; valoarea $r' = - i$ corespunde refracţiei în lame cu feţe paralele.

Deci, unghiul de deviaţie minimă se obţine atunci cînd unghiul de incidenţă este egal cu unghiul de emergenţă.

Notînd cu θ valoarea unghiului de deviaţie minimă ecuaţia (7) devine :

$$A + \theta = 2i \tag{14}$$

şi observînd din figură că pentru deviaţia minimă

$$A = 2r = 2\varepsilon \tag{15}$$

se pot folosi valorile absolute ale unghiurilor i şi r:

$$i = \frac{A+\theta}{2} \tag{16}$$

$$r = \frac{A}{2} \tag{17}$$

Combinînd aceste relaţii se obţine următoarea expresie pentru indicele de refracţie al prismei:

$$n = \frac{\sin\frac{A+\theta}{2}}{\sin A/2} \tag{18}$$

5. Caracteristicile optice ale aparatelor spectrale:

5. 1. Dispersia. În mod curent, termenul „dispersie" este folosit pentru a indica numărul de unităţi A, echivalent unităţii de lungime pe placa fotografică; convenţional, această mărime denumită „dispersie liniară reciprocă" este exprimată prin relaţia $\frac{d\lambda}{d\theta}$. Dispersia liniară reciprocă trebuie distinsă de „puterea de rezoluţie" prin care se determină intervalul de lungime de undă minim între două linii spectrale, pe care instrumentul este capabil să le separe. Pentru două radiaţii care diferă în lungime de undă cu o cantitate $d\lambda$, dispersia unghiulară a prismei este definită de deviaţia $\frac{d\theta}{d\lambda}$. Cum însă indicele de refracţie al materialului prismei variază invers proporţional cu viteza de propagare a luminii în material, dispersia materialului corespunde la variaţia indicelui de refracţie cu lungimea de undă, adică $\frac{dn}{d\lambda}$ şi dispersia unghiulară devine:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \tag{19}$$

Prima din aceste derivate, $\frac{d\theta}{dn}$, este determinată de geometria prismei şi a razelor de lumină, cea de-a doua $\frac{dn}{d\lambda}$ este o proprietate intrinsecă a materialului prismei şi poate fi obţinut din ecuaţia lui Cauchy, de forma:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \tag{20}$$

Derivînd ecuaţia (18) se obţine:

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{\cos\frac{A+\theta}{2}}{2\sin\frac{A}{2}}, \tag{21}$$

sau

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{2\sin\frac{A}{2}}{\cos\frac{A+\theta}{2}}. \tag{22}$$

Conform unei ecuaţii cunoscute din trigonometrie:

$$\cos\frac{A+\theta}{2} = \sqrt{1-\sin^2\frac{A+\theta}{2}}, \tag{23}$$

şi cu ecuaţia (18):

$$\cos\frac{A+\theta}{2} = \sqrt{1-n^2\sin^2\frac{A}{2}}, \tag{24}$$

deci:

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{2\sin\frac{A}{2}}{\sqrt{1-n^2\sin^2\frac{A}{2}}}; \tag{25}$$

iar pentru cazul obişnuit cu $A = 60°$:

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{1}{4}n^2}}. \tag{26}$$

Considerînd relaţia între n şi λ exprimată cu suficientă precizie de formula empirică

$$n = n_0 + \frac{c}{\lambda - \lambda_0} \tag{27}$$

unde c este o constantă — se obţine termenul $\frac{dn}{d\lambda}$ al ecuaţiei (19):

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{-c}{(\lambda-\lambda_0)^2}. \tag{28}$$

Expresia completă a dispersiei unghiulare a prismei este deci:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{-2c\sin\frac{A}{2}}{(\lambda-\lambda_0)^2\sqrt{1-n^2\sin^2\frac{A}{2}}}. \tag{29}$$

Pentru un aparat spectral care prezintă o dispersie unghiulară ridicată (radian/Angström), dispersia liniară reciprocă este scăzută (Angström/mm).

De exemplu, un aparat spectral cu prismă, cu $f = 170$ cm, are dispersia liniară reciprocă 2,5 Å/mm la 2 500 Å şi 38 Å/mm la 6 000 Å; dispersia unghiulară corespunzătoare este respectiv $2{,}7.10^{-4}$ rad/Å şi $1{,}5.10^{-5}$ rad/Å.

Curba dispersiei liniare reciproce pentru un aparat spectral cu prismă de cuarț 13—24 este prezentată în fig. 10.

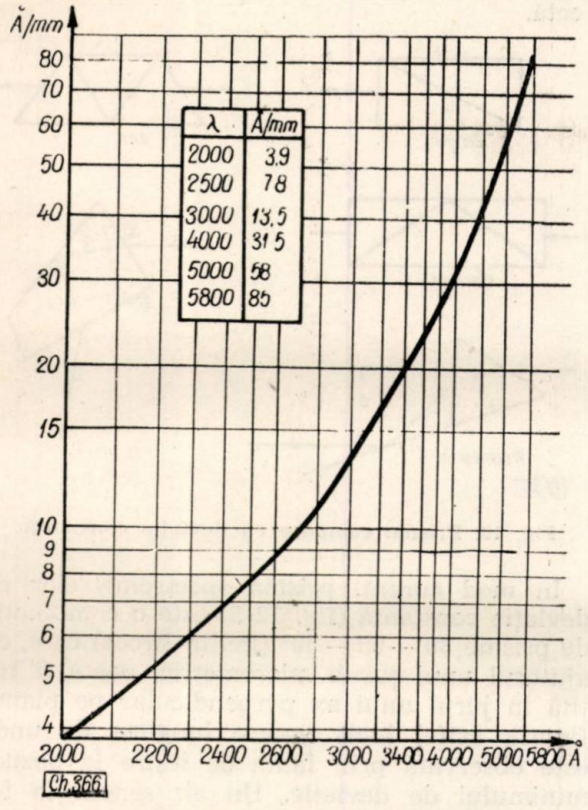


Fig. 10. Curba de dispersie a prismei spectrografului Q-24.

În cazul utilizării unui sistem de prisme compuse, dispersia unghiulară este mărită și în același timp crește și transmisia din cauza micșorării relative a pierderilor prin reflexie; pe de altă parte, avantajul unor prisme compuse constă și în obținerea unui spectru mai puțin polarizat.

5. 2. Puterea de rezoluție. Una dintre cele mai importante calități ale unui aparat spectral este „puterea de rezoluție cromatică"

$$P = \frac{\lambda}{d\lambda} \tag{30}$$

unde $d\lambda$ este diferența în lungime de undă a două linii spectrale vecine, iar λ este lungimea de undă medie a celor două linii.

Criteriul practic întrebuințat pentru determinarea rezolvării liniilor spectrale este criteriul lui Rayleigh, corespunzător difracției; separarea celor două imagini a unei fante dreptunghiulare apare atunci cînd maximul figurii de difracție a unei imagini se suprapune cu minimul figurii de difracție a celeilalte imagini. În acest caz, pentru o deschidere dreptunghiulară, separarea corespunde la $\delta\theta$:

$$\delta\theta_R = \frac{\lambda}{d} \tag{31}$$

unde d este lățimea fasciculului.

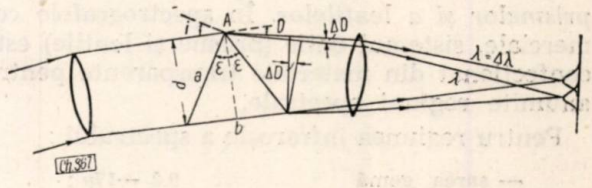


Fig. 11. Puterea de rezoluție a unui aparat spectral cu prismă.

Bineînțeles că, în principiu, puterea de rezoluție depinde și de aberațiile lentilei colimatoare și ale lentilei camerei, dar dimensiunea imaginii este determinată de $\delta\lambda_R$, datorit difracției.

Astfel:

$$P = \frac{\lambda}{\delta\lambda_R} = \frac{\lambda\dfrac{d\theta}{d\lambda}}{d\theta_R} = \frac{\lambda\left(\dfrac{d\theta}{dn}\right)\left(\dfrac{dn}{d\lambda}\right)}{\delta\theta_R} \tag{32}$$

și cu ecuația cunoscută:

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{2\sin\varepsilon}{\cos(\varepsilon+\delta)}\ ; \tag{33}$$

observînd că $\sin\varepsilon = \dfrac{b}{2a}$ și $\cos(\varepsilon+\delta) = \dfrac{d}{a}$ (figura 11) se obține:

$$P = b\frac{dn}{d\lambda} \tag{34}$$

Rezultă deci că puterea de rezoluție a prismei depinde de mărimea bazei prismei, care poate fi mărită fie prin mărirea laturilor, fie prin mărirea unghiului de refringență al prismei, pînă la o valoare limită, care este unghiul de reflexie totală. Unghiul de refringență A nu poate fi mărit prea mult și din cauza pierderilor prin reflexie, ceea ce face să scadă transparența prismei. De obicei se întrebuințează $A = 60°$.

5. 3. Luminozitaea aparatului este măsurată prin strălucirea spectrului, care depinde de deschiderea aparatului, adică de raportul dintre diametrul lentilei colimatoare și distanța focală; obișnuit, deschiderea este $\frac{1}{12}$ și rareori depășește $\frac{1}{8}$. De asemenea, contează mărimea și materialul prismei. O parte din energia radiațiilor este pierdută prin reflexie internă și externă. În cazul unei prisme de 60°, la deviație minimă, 10—20% din puterea radiantă incidentă este pierdută prin reflexie, pierderea crescînd cu indicele de refracție al

prismei. Pe de altă parte, radiaţiile sînt absorbite în materialul prismei şi transmitanţa creşte cu micşorarea drumului străbătut prin prismă (deci condiţii mai bune pentru lungimile de undă mai mici ale spectrului).

6. Materialul folosit pentru construirea prismelor şi a lentilelor. În spectrografele comerciale, sistemul optic (prisme şi lentile) este confecţionat din materiale transparente pentru anumite regiuni spectrale.

Pentru regiunea infraroşie a spectrului :

— sarea gemă	0,2 —17μ ;
— silvina	0,34—23μ ;
— bromură de potasiu	0,3 —27μ.

Pentru domeniul vizibil, se foloseşte optica de sticlă care prezintă transparenţe diferite pentru diferitele compoziţii :

— flint	0,4 —1μ ;
— crown	0,36—1μ ;
— uviol	0,28—1,2μ.

În regiunea ultravioletă a spectrului se foloseşte :

— fluorina	0,125—9μ ;
— cuarţul	0,2 —3,5μ.

Materialul indicat pentru prisme în domeniul ultraviolet este cuarţul cristalin, care prezintă o transparenţă de la ~ 1 850 Å.

Fenomenul de dublă refracţie pe care-l prezintă un cristal uniax pozitiv de cuarţ este îndepărtat prin faptul că este astfel tăiat încît lumina trece paralel cu axul optic. În plus, activitatea optică a cuarţului cristalin este anulată prin construirea prismei de $A = 60°$, din două prisme de 30° din cuarţ dextrogir şi levogir, denumite şi prisme Cornu.

Cuarţul topit nu are transparenţă ridicată ca cel cristalin în spre domeniul lungimilor de undă scurte şi este mai rar întrebuinţat pentru sistemul optic din interiorul aparatului spectral ; o largă întrebuinţare o are însă la confecţionarea lentilelor condensoare.

Fluorina pură este transparentă pentru o mare parte din regiunea infraroşie, întreg domeniul vizibil şi chiar ultravioletul îndepărtat, dar din cauza preţului ridicat şi a dispersiei slabe, nu se foloseşte prea mult în spectrografie.

7. Tipuri de aparate spectrale cu prismă

7. 1. Aparate spectrale cu prismă mobilă şi cu deviaţie constantă. Cele mai indicate aparate spectrale pentru studiul vizual al spectrelor de emisie şi al benzilor de absorbţie sînt spectrofotometrele cu deviaţie constantă, în care fiecare radiaţie traversează prisma la minimum de deviaţie şi care permit citirea directă a poziţiei liniilor şi benzilor spectrale. Dintre acestea fac parte şi monocromatoarele.

Prisma Zenger, Amici şi Wernicke sînt utilizate pentru spectroscopie cu observaţie directă.

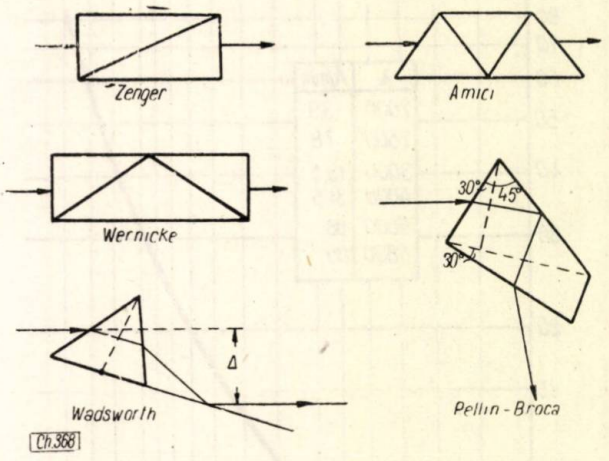


Fig. 12. Prisme compuse cu deviaţie constantă.

În mod curent, prisma spectrometrelor cu deviaţie constantă (fig. 12-5) este o combinaţie de prisme 30°—90°—30° (Pellin-Broca) care, cu ajutorul unui şurub micrometric, poate fi rotită în jurul unui ax perpendicular pe planul figurii, astfel încît fiecare lungime de undă este observată prin fanta de ieşire la poziţia minimului de deviaţie. Un alt sistem la fel de des întîlnit este combinaţia între o prismă (fig. 12—4) (Wadsworth) şi o oglindă plană, rigid legată. Raza de lumină străbate prisma la minimum de deviaţie, se reflectă în oglindă şi intră în aparatul receptor. După condiţiile de lucru, prisma este de cuarţ pentru explorarea domeniului ultraviolet şi de sticlă pentru regiunea vizibilă.

7. 2. Aparate spectrale cu prismă fixă. În această clasă de aparate intră toate aparatele spectrale la care radiaţiile monocromatice sînt înregistrate simultan în planul focal, deci unghiul de incidenţă pe faţa prismei rămîne constant.

În tabela 1 sînt incluse valorile aproximative ale dispersiei pentru spectrografele de cuarţ cele mai curente.

Tabela 1

Tipul aparatului	Distanţa focală ≃ cm	Lungimea spectrului pentru 2 000—8 000 Å, cm	Dispersia Å/mm		
			4 000	3 000	2 000
Mic	20	8	120	40	14
Intermediar	40	14	40	25	6
Mediu	60—75	22—25	30	16	3
Larg	150—180	60—80	13	5	1

Pentru spectrografele mici, intermediare şi medii dispoziţia elementelor principale este

cea dată în fig. 2, adică, fanta, lentila colimatoare, prisma, lentila camerei şi placa fotografică. Mediul dispersant este o prismă echilaterală 60°—60°—60°, formată din două prisme de 30°—60°—90° fiecare, din cuarţ dextrogir şi levogir, pentru înlăturarea fenomenului de birefringenţă şi rotaţie optică.

Dintre aparatele intermediare cu dispersie bună pentru regiunea ultravioletă sînt întrebuinţate obişnuit spectrografele Q-24 şi ISP-28, cu sistemul optic de cuarţ; pentru domeniul vizibil — ISP-51 şi FDS cu sistemul optic din sticlă.

Faţă de Q-24, spectrograful ISP-28 utilizează drept colimator o oglindă sferică, pentru înlăturarea aberaţiilor cromatice şi a curburii planului imaginii. Pentru aceste două tipuri de aparate, planul focal se întinde pe o lungime de 24 cm cuprinzînd domeniul de la 2 000 la 7 000 Å. Spectrograful FDS are domeniul spectral cuprins între 4 000 şi 7 000 Å, pe o lungime de placă de 24 cm.

Posibilităţi mai mari are spectrograful ISP-51 care acoperă un domeniu de lungimi de undă de la 3 600 la 10 000 Å şi este destinat atît lucrărilor de emisie, de absorbţie, cît şi celor de difuzie combinată a luminii (efect Raman).

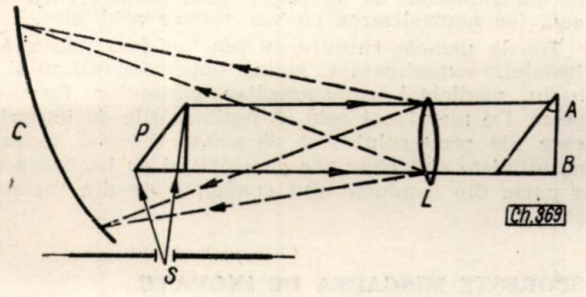


Fig. 13. Schema optică a unui aparat spectral cu autocolimaţie.

7. 3. Spectrografele cu autocolimaţie fac parte din categoria aparatelor cu mare dispersie şi prezintă avantajul unei economii a pieselor de cuarţ, deoarece o singură lentilă îndeplineşte şi rolul lentilei colimatoare şi al lentilei camerei. În figura 13 este dată schema de principiu a acestui aparat.

Razele produse de fanta *S* sînt reflectate de o mică prismă cu reflexie totală *P* în lungul axului instrumentului, spre lentila *L*, care formează un fascicul paralel.

După trecerea prin prisma de cuarţ cu $A = 30°$, razele sînt reflectate de suprafaţa — oglindă *AB*. (De obicei, oglinda pe această suprafaţă nu este făcută din argint, care prezintă o bandă de transparenţă la aproximativ 3 200 Å, ci dintr-un aliaj Sn-Hg sau Al.) Aceeaşi lentilă *L* îndeplineşte acum rolul lentilei camerei, focalizînd spectrul obţinut pe suprafaţa *C*, unde se află sistemul de înregistrare.

Schimbarea unei regiuni a spectrului cu alta presupune trei reglări:

— rotaţia prismelor pentru selecţionarea domeniului de lungime de undă;

— mişcarea prismei şi lentilei colimatoare, pentru a modifica distanţa focală a lentilei cu lungimea de undă;

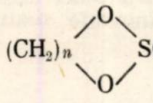
— rotaţia camerei, pentru obţinerea variaţiei înclinaţiei planului focal faţă de axul optic, conform variaţiei distanţei focale.

Instrumentele cu cea mai bună calitate de cuarţ pot transmite pînă la aproximativ 1 930 Å sau mai jos. Unul dintre cele mai cunoscute aparate cu autoînclinaţie, la noi în ţară, este spectrograful KSA-1, care datorită unei dispersii liniare foarte bune poate fi folosit la analiza prin emisie a materialelor care conţin un spectru foarte bogat în linii. Datorită sistemului optic — de cuarţ şi sticlă — aparatul poate lucra cu bună rezolvare, atît în ultraviolet cît şi în vizibil (2 000 — 8 000 Å) lungimea spectrului fiind de 550 mm pentru domeniul 2 000—4 000 Å şi de 330 mm pentru domeniul 3 600—8 000 Å.

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ESTERILOR CICLICI AI ACIDULUI SULFURIC CU GLICOLI BIPRIMARI.

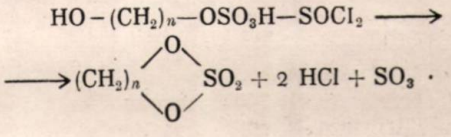
Brevet R.D.G. nr. 18485, clasa 12 o grupa 23/02.

Se descrie un procedeu pentru prepararea esterilor ciclici ai acidului sulfuric cu glicoli de formula generală:



, în care $n = 2$ sau 3.

Esterii sînt preparaţi prin acţiunea clorurii de tionil asupra monoalchilsulfaţilor cu formula generală $HO(CH_2n—O—SO_3H$, (n = 2 sau 3). Procedeul este simplu de executat, materiile prime sînt ieftine, randamentele bune (pînă la 74%); nu prezintă pericol de explozie, deci se poate lucra cu cantităţi mari. Reacţia are loc conform formulei:



Monoalchilsulfaţii necesari acestei sinteze sînt uşor obţinuţi prin acţiunea acidului sulfuric sau clorsulfuric asupra glicolilor.

CERCETARI ȘI REZULTATE ÎN SPRIJINUL DEZVOLTARII SECTORULUI AGRICOL

Cercetătorii Institutului ICECHIM — secția de agrochimie — urmăresc comportarea unor noi materii fosfatice pentru obținerea acidului fosforic, produs intermediar de bază în producția unor îngrășăminte concentrate și complexe de tipul superfosfatului concentrat și fosfatului de amoniu. Totodată, pentru mărirea concentrației în fosfor de aproape 3 ori față de aceea a superfosfatului simplu, se cercetează obținerea superfosfatului concentrat cu 45% P_2O_5 din aceeași materie primă.

Stabilirea condițiilor de fabricație va ușura munca proiectanților noilor secții productive de îngrășăminte chimice, care vor intra în funcțiune.

Colectivul secției de agrochimie, în colaborare cu specialiști de la Combinatul chimic Făgăraș verifică într-o stație experimentală procesele tehnologice stabilite în laborator pentru obținerea îngrășămintelor binare (cu azot și fosfor) a îngrășămintelor lichide cu azot de tipul amoniacaților și a carboamoniacaților precum și a amestecurilor de îngrășăminte.

Munca cercetătorilor se desfășoară în strînsă colaborare cu aceea a chimiștilor din unitățile productive. Astfel, în colaborare cu uzina „Petru Poni" din Valea Călugărească, se urmărește îmbunătățirea fabricării superfosfatului simplu, prin mărirea gradului de descompunere a fosforitelor și îmbunătățirea calității granulelor de superfosfat. Rezultatele obținute au contribuit la precizarea tehnologiei granulării, aplicată în proiectul măririi capacității de fabricare a secției de superfosfat de la Uzina de superfosfat și acid sulfuric de la Năvodari.

Deosebit de valoroase sînt rezultatele obținute anul acesta la punctul experimental situat în cadrul Gospodăriei agricole de stat din comuna Roșia, Regiunea București. Terenul pe care s-a cultivat porumb a fost îngrășat cu îngrășămînt lichid cu azot-carbamoniu N_{40} și îngrășămînt binar-complex N_{20} și P_{20}. Față de terenul neîngrășat, la începutul lunii iunie 1961, plantele prezentau o înălțime dublă, o cantitate mult mai mare de frunze de culoare verde închis, față de verde-gălbui pe teren neîngrășat. Numai după 10 zile la plantele de pe parcelele îngrășate a început formarea organelor de reproducție. Pe terenul îngrășat, plantele se dezvoltau cu un avans de două săptămîni față de cele de pe terenul neîngrășat.

NOI UNITAȚI PRODUCTIVE

La uzinele chimice „9 Mai" a intrat în producție secția de diclordon sodic. Procedeul de fabricație în actuala secție diferă în două puncte față de vechiul procedeu : intrarea clorului la clorurare nu se mai face direct din buteliile de clor, ci prin intermediul unui evaporator ; obținerea sării de sodiu a acidului 2,4-D nu se mai face în stare umedă, reducîndu-se astfel manopera, durata fabricării și utilitățile.

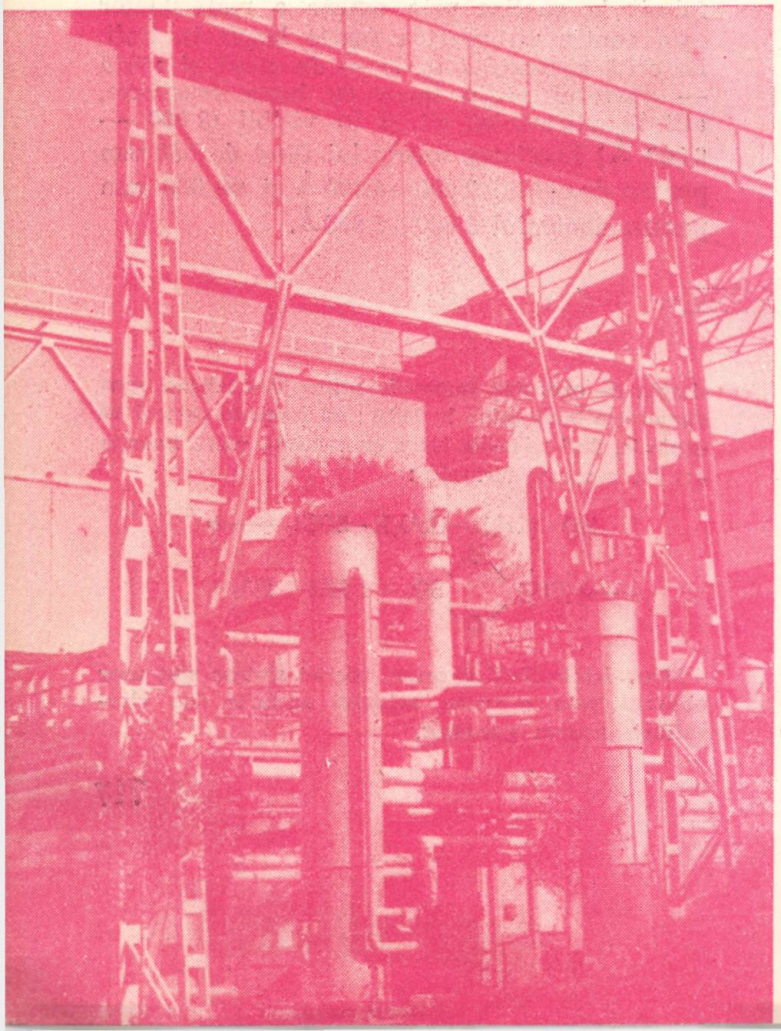
Noua secție cuprinde utilaje moderne, protejate împotriva coroziunii, iar pentru asigurarea unor condiții bune de lucru s-a instalat un sistem de ventilație complet din clorură de polivinil. Apele reziduale sînt neutralizate într-un bazin colector căptușit cu gresie, în care fenolul este distrus cu ajutorul permanganatului de potasiu și prin barbotare cu oxigen, iar neutralizarea cu var reduce aciditatea.

Tot la uzinele chimice „9 Mai" a fost realizată o instalație experimentală pentru obținerea sulfatului de bariu medicinal, corespunzător cerințelor farmacopeice. De menționat este că posibilitățile de impurificare ale produsului sînt eliminate datorită faptului că utilajele sînt căptușite cu email și cu bachelită iar o parte din conducte sînt confecționate din material plastic.

SPOREȘTE MIȘCAREA DE INOVAȚII

În unitățile Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei, mișcarea de inovații ia o dezvoltare tot mai mare. Din calculele centralizate la minister, rezultă, că în primele 6 luni ale anului au fost aplicate în producție 2 348 inovații. Economiile antecalculate rezultate din aplicarea acestor inovații se ridică la 66 955 000 lei.

Dintre inovațiile aplicate în această perioadă în industria chimică cităm : „Mărirea capacităților de producție a cuptoarelor de distilare zinc", realizată de uzinele „21 Decembrie"—Copșa Mică, inovație care aduce economii antecalculate în valoare de aproape 4 300 000 lei ; „Îmbunătățirea procedeului de fabricație la instalația de topire a concentratelor de metale neferoase", realizată la combinatul chimic „Karl Marx"—Tîrnăveni, care aduce economii antecalculate de peste 600 000 lei ; „Colorant albastru rezistent I_2R" inovație realizată la fabrica „Dr. C. Istrate"—București ; „Emulsie de parafină pentru plăci aglomerate, ceară de parchet, cofraje" — inovație realizată la întreprinderea SIN-București.



Un aspect de la Combinatul chimic Făgăraș

Un aspect de la Combinatul chimic Făgăraş

ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII PRODUSELOR

Antrenaţi în întrecerea socialistă, muncitorii, inginerii şi tehnicienii Fabricii de relon de la Săvineşti au adus o contribuţie efectivă la îndeplinirea şi depăşirea indicelui de calitate. Datorită folosirii depline a capacităţii de producţie şi urmăririi chibzuite a parametrilor determinanţi ai calităţii, procentul acesteia la totalul de fire şi fibre relon a crescut simţitor în ultimul timp. Astfel, de la 33% fire şi fibre de calitatea I-a, 33% calitatea a II-a şi restul de calitatea a III-a cît s-a realizat iniţial, s-a ajuns astăzi la 73,5% fire şi fibre de calitatea I-a, 22,5% de calitatea a II-a şi 4% calitatea a III-a.

Dintre cei mai buni muncitori care au adus o contribuţie efectivă la îmbunătăţirea calităţii şi la creşterea producţiei se evidenţiază Pavel Căliman, operator la staţia de ardere a sulfului, Alexandru Piţigoi, Tudor Dragomir şi Emanuel Zavalovici, de la dehidrogenare.

*

O preocupare susţinută pentru îmbunătăţirea calităţii produselor se vădeşte şi la uzina „Victoria" din Floreşti. Prin îmbunătăţirea calităţii benzilor de rulare la anvelope, rezistenţa lor a crescut cu 15—20%. Acest lucru a fost posibil la toate sorturile de anvelope, datorită folosirii unei noi grupe de acceleratori de vulcanizare şi a unei proporţii sporite de negru de fum activ.

De asemenea, la anvelopele pentru echiparea roţilor din spate ale tractoarelor s-a modificat profilul prin consolidare, prelungindu-se astfel durata lor de funcţionare. Tot în cadrul acestei uzine a început montarea primelor utilaje a noii secţii de anvelope velo-moto-scutere şi a fost pusă în funcţiune o autoclavă de vulcanizat anvelope de tractor care va spori simţitor producţia acestora.

Colectivul uzinei a realizat anul acesta economii peste plan prin reducerea preţului de cost în valoare de peste două milioane lei, în fruntea întrecerii socialiste aflîndu-se brigada de calandrişti condusă de Aurel Bontea şi brigada condusă de Vasile Dobre.

*

Preocuparea colectivului uzinelor „Nicolae Teclu" din Copşa-Mică pentru îmbunătăţirea calităţii a dat rezultate bune. Utilizarea motorinei reformate a dus la obţinerea unui nou sort de negru de fum. Experimentarea lui în industria cauciucului a dus la obţinerea unor produse cu rezistenţe mai mari.

Datorită îmbunătăţirii procesului tehnologic la secţia de hîrtie fotografică din cadrul acestor uzine, capacitatea de producţie s-a dublat, iar calitatea hîrtiei fotografice s-a îmbunătăţit simţitor.

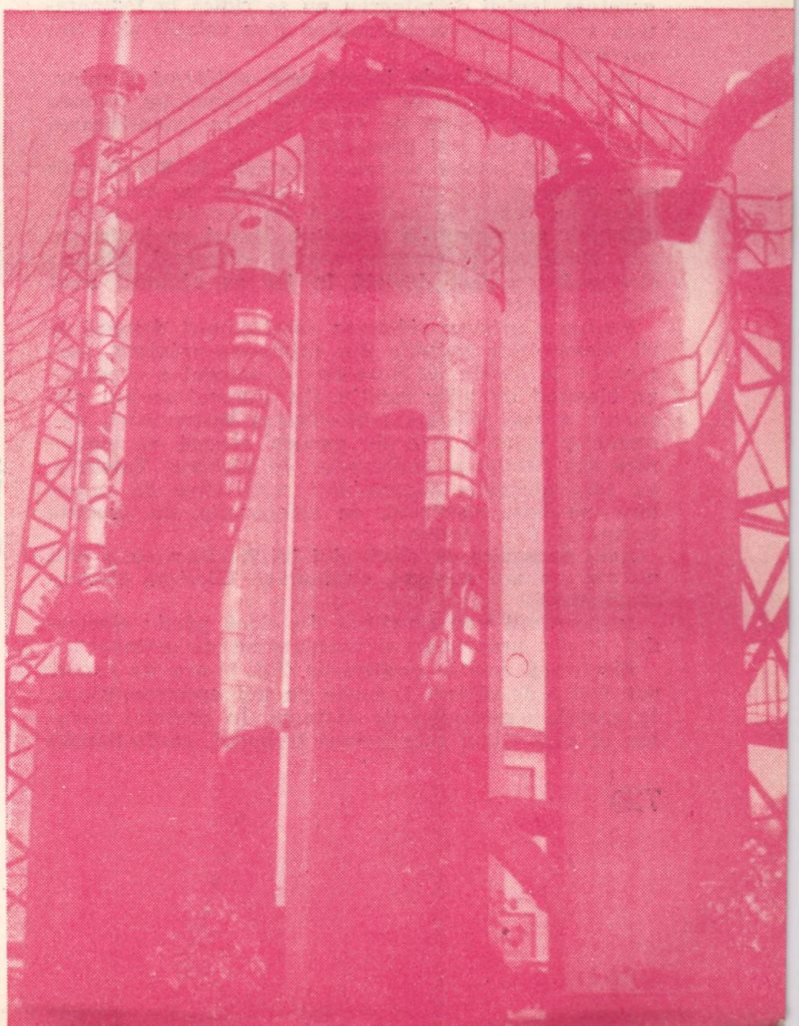
*

Aducînd unele perfecţionări procesului tehnologic colectivul Combinatului chimic Făgăraş a obţinut succese în îmbunătăţirea calităţii şi sporirea capacităţii de producţie. Astfel, capacitatea de producţie a fabricii de fenol a sporit cu 800 t anual faţă de proiect. În acelaşi timp s-a ajuns ca peste 60% din produsele fabricii să fie numai de calitatea I-a.

*

La Combinatul chimic din oraşul Victoria, prin îmbunătăţirea răcirii în circuitul de sinteză al amoniacului, montarea unui compresor şi a unor turbosuflante şi prin aplicarea altor măsuri tehnico-organizatorice, capacitatea zilnică la producţia de amoniac a sporit cu 7%, iar la acid azotic cu 15%.

Datorită acestui fapt colectivele de muncă au reuşit să îndeplinească înainte de termen planul producţiei pe semestrul I/1961, să dea peste sarcina planificată sute de tone de îngrăşăminte azotoase şi să îmbunătăţească simţitor calitatea produselor.



Un aspect de la Combinatul chimic Făgăraş

RIDICAREA SENSIBILITĂȚII DETERMINĂRII ELEMENTELOR VOLATILE DIN PRODUSELE MINIERE, PRIN FOLOSIREA ELECTRODULUI ROTATIV DE TALER

Chimist St. Mihalka

În cercetarea spectrografică a elementelor rare și disperse din produsele miniere, un factor important îl constituie sensibilitatea identificării acestor elemente. Diferite metode de excitare, de introducere a minereurilor în spațiul de descărcare, și substanțe-tampon asigură diferite limite de detectare. Arcul de curent alternativ asigură limita generală de identificare de 0,001% [1,2,3,4]. Arcul de curent continuu este mai sensibil și, în cazul unor elemente ca Ag, Na, se poate atinge o sensibilitate de 0,00005% [3,4].

În stratul catodic al arcului de curent continuu, unele elemente se îmbogățesc de 10—70 ori [5,6].

Diferite substanțe chimice, denumite „purtători", amestecate în diferite proporții cu probele de analizat, contribuie și ele la ridicarea sensibilității determinării elementelor. Fluorura de calciu, amestecată în proporție 2 : 1 la proba de analizat, asigură determinarea Ga și Ge pînă la 0,00025% [7]. Carbonatul de litiu și clorura de amoniu, amestecate în proporție 3 : 1 și adăugate probei de analizat, permit determinarea In pînă la 0,000002% (2.10^{-6}) [8].

Aceste date se referă la metoda „clasică" de evaporare a probelor din cavitatea electrozilor de cărbune.

Studiind diferite metode de introducere a minereurilor în spațiul de descărcare, Rusanov a ajuns la concluzia că, introducînd în mod uniform proba de analizat în spațiul de descărcare, liniile spectrale ale acelor elemente care volatilizează în primul rînd din probă se intensifică foarte mult. Acest fenomen are loc ca urmare a distilării fracționate a componenților ușor volatili, pentru că, la introducerea uniformă a probelor în spațiul de descărcare, evaporarea completă a materialului analizat nu este asigurată. Liniile elementelor greu volatile nu vor fi prezente în spectru, sau vor apărea cu intensitate scăzută, pentru că — în timpul cît proba trece printre electrozi — temperatura topirii de minereu nu se ridică la temperatura volatilizării componenților greu volatili și a minereurilor.

Dintre metodele de introducere uniformă a minereurilor în spațiul de descărcare remarcăm metoda cu electrodul rotativ de taler, la care intensificarea liniilor este cea mai pronunțată.

Electrodul rotativ de taler construit de Rusanov este compus distr-un disc de alamă, pe care este așezat un taler, cu materialul de analizat uniform răspîndit pe suprafața talerului. Discul se învîrtește sub electrozii de cărbune așezați orizontal. Flacăra electrozilor a fost deviată în jos cu ajutorul unui electromagnet.

Pentru a asigura ridicarea sensibilității determinării elementelor volatile din produsele miniere, pornind de la datele lui Rusanov, autorul a construit un electrod de taler rotativ. Cu ajutorul acestui dispozitiv a fost ridicată sensibilitatea determinării elementelor volatile față de metoda clasică de evaporare din cavitatea electrozilor de cărbune. Totodată, au fost efectuate determinări cantitative de orientare, pe baza spectrelor de comparație, cu precizia ordinului de mărime.

Spre deosebire de electrodul lui Rusanov, a fost utilizat un arc vertical, evitîndu-se folosirea electromagnetului.

Dispozitivul este constituit din două părți : electrodul rotativ propriu-zis și mecanismul de acționare.

Electrodul rotativ propriu-zis (fig. 1) are un suport sub formă de călăreț *1*, așezat pe șina spectrografului, în spatele electrozilor de cărbune. În orificiul circular al călărețului este prinsă o bucșă, confecționată din oțel. Șurubul *2* servește la ridicarea sau coborîrea electrodului rotativ. În bucșa *3* se învîrtește axul electrodului rotativ *4*, confecționat tot din oțel. Axul electrodului rotativ susține talerul din material refractar *5*, care are la mijloc un ax central *6*, pentru fixarea discului cu proba de analizat. Tot pe axul electrodului este așezat discul de bachelită 7, cu care electrodul se pune în rotație. Pe circumferința discului de bachelită este făcută adîncitura pentru șnurul de transmisie. Dimensiunile pieselor sînt arătate în figura 2.

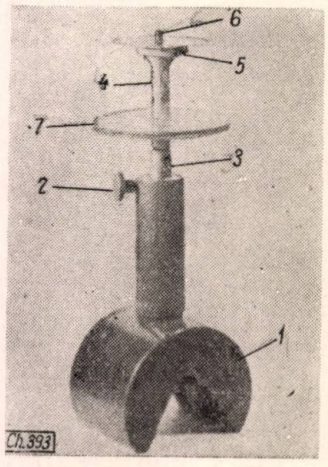


Fig. 1.

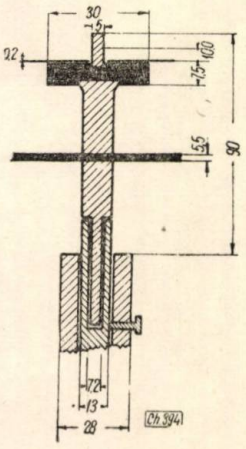


Fig. 2. Dimensiunile pieselor electrodului rotativ.

Mecanismul de acționare constă într-un motoraș *M* de 220 V, a cărui turație poate fi reglată cu potențiometrul *R*. Motorașul se pune în mișcare cu ajutorul întreruptorului *K*. În același timp, se aprinde și lampa de control *I*. Pe axul motorului este așezat discul pentru șnurul de transmisie. Schema de conectare a mecanismului de acționare este ilustrată în figura 3 și întregul dispozitiv este arătat în figura 4.

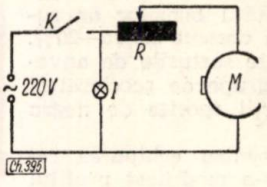


Fig. 3. Schema de principiu a mecanismului de acționare.

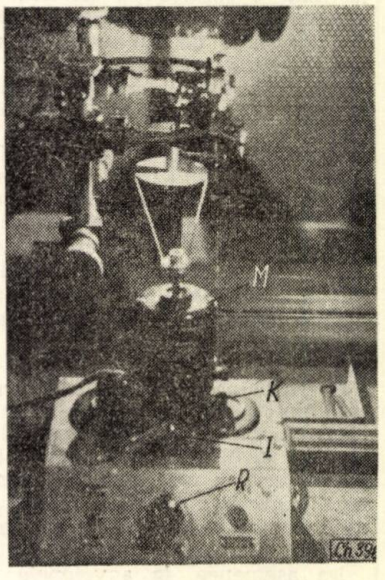


Fig. 4.

Modul de lucru este următorul : praful de minereu, în cantitate aproximativ de 5 g, se așază uniform pe suprafața unui disc de aluminiu, de cupru sau de carton, cu diametrul de 50 mm și grosimea de 0,1—0,2 mm. Discul se pune pe suprafața talerului din material refractar, iar șurubul călărețului se manevrează în așa fel, încît discul să fie în axul optic al spectrografului și marginea lui să intre 1—1,5 mm în spațiul de descărcare. Se folosesc electrozi de cărbune în formă de trunchi de con, cu diametrul de 7 mm lucrați. Distanța dintre electrozi este de 4 mm.

Aparatul spectral este un spectrograf de cuarț Q—12 Zeiss. Fonta, cu deschidere de 0,010 mm, se iluminează cu trei lentile, cu formarea imaginii intermediare, iar lentilele se potrivesc pentru 3 000 Å. Diafragma de pe lentila din mijloc are înălțimea de 3,2 mm. Arcul de curent alternativ folosit pentru excitare are intensitatea de 8 A. Spectrele se înregistrează pe plăci Agfa Blau Extra Hart, cu expunere de un minut. Developarea se execută cu un revelator Kodak D-19 diluat cu apă în proporție de 1 : 2. Timpul de developare este un minut.

Turația optimă a motorului s-a stabilit pe cale experimentală, oprindu-se la o rotație a discului cu probă într-un minut.

Folosirea electrodului rotativ de taler la analiza minereurilor permite, pe de o parte, identificarea elementelor ușor volatile, în general pînă la 0,0001%, iar pe de altă parte spectrul elementelor greu volatile slăbește sau se anihilează complet ; se elimină astfel suprapuneri sau coincidențe de linii nedorite.

Electrodul de taler rotativ a fost folosit pentru identificarea elementelor ușor volatile ca As, Hg, Sb, Sn, Ge, Pb, Cd, Mo, Ag, Tl, In, Ga, K, Na, Sr, Ba, precum și pentru determinarea cantitativă de orientare a Ge, Hg, Te, Tl, Mo și W din minereuri și concentrate cu metoda spectrelor de comparație.

Amestecuri de comparație au fost pregătite pe bază de probe cu compoziția asemănătoare probelor de analizat, prin introducerea Ge sub formă de GeO_2, Te sub formă elementară, Hg sub formă de $HgCl_2$, Tl sub formă de $TlNO_3$, Mo și W sub formă de trioxizi. S-a preparat un amestec primar cu 1% elemente ; acest amestec primar a fost diluat cu baza pură, obținîndu-se astfel amestecuri cu 0,1, 0,01, 0,001 și 0,0001% elemente. Amestecuri comparative au fost analizate în condiții identice cu probele de analizat.

Determinarea cantitativă de orientare a germaniului a fost efectuată din minereuri, din concentrate plumboase, cuproase și zincoase și din pirite. Pentru evaluarea aproximativă a cantităților de Ge s-a comparat vizual intensitatea liniilor Ge 2 651,17 Å din probă și amestecul de comparație. În cazul prezenței cantităților mari de Pb, se folosește linia 2 691,34 Å.

Limita de identificare a mercurului în arc este de 0,05%. Din această cauză, identificarea mercurului prin procedeul clasic nu a reușit. Aplicînd electrodul rotativ de taler, au fost determinate 0,0005—0,001% Hg din concentrate zincoase, cuproase, plumboase și din unele minereuri. Determinarea cantitativă de orientare a fost efectuată prin compararea vizuală a liniilor Hg 2 536,51 Å din probă și din amestecul de comparație.

Telurul se caracterizează cu limita de identificare asemănătoare mercurului (0,02%). Prin evaporarea probelor de pe suprafața talerului această limită atinge valoarea de 0,001%. Datorită acestui fenomen a fost determinat telurul din concentratele plumboase și cuproase, și din pirite. Pentru comparație a fost folosită linia Te 2 385,76 Å. Liniile de fier deranjatoare nu apar în spectru.

Cu toate că limita de identificare a taliului este bună, detectarea lui este deranjată de poziția liniei Tl 3 775,72 Å în fișia de cian. Evaporînd minereurile de pe suprafața talerului, sensibilitatea determinării crește și se poate folosi cu succes linia mai puțin intensă Tl 3 519,24 Å care are o poziție puțin mai favorabilă. Utilizînd această linie pentru comparație, s-a determinat Tl din minereuri, din concentrate plumboase și din pirite.

Deși elementele Mo și W sînt greu volatile, oxizii lor posedă volatilitate bună. Dacă aceste elemente se găsesc în minereuri sub forma unor combinații — care sub acțiunea temperaturii arcului se transformă în oxizi — intensificarea liniilor lor în spectru este probabilă. Cantitatea aproximativă a Mo din concentratele plumboase și din minereuri a fost determinată prin compararea intensității liniilor Mo 3 170,3 Å din probă și din amestecul de comparație. Linia fierului, care se suprapune cu această linie de Mo, nu apare în spectru.

Conținutul aproximativ de W al minereurilor, al concentratelor și al sterilelor a fost stabilit prin compararea intensității liniilor de W 2 896,0—2 896,44 Å din probă și din amestecul de comparație.

Pe baza rezultatelor experimentale a fost întocmită pentru cele două cazuri — al folosirii electrodului de taler rotativ și al metodei clasice de evaporare — o tabelă comparativă privind gradul de ridicare a sensibilității determinării elementelor volatile (tabela 1).

Tabela 1

RIDICAREA SENSIBILITĂȚII DETERMINĂRII ELEMENTELOR VOLATILE CU AJUTORUL ELECTRODULUI ROTATIV DE TALER

Elementul	Metoda clasică, linia și intensitatea, Å	Electrodul rotativ de taler, linia și intensitatea, Å	Gradul de ridicare a sensibilității
Cadmiu	Cd^9 2 288.01	Cd^6 3 403,7	> 10
Arsen	As^7 2 349,84	As^4 2 381,2	> 10
Plumb	Pb^5 2 663,2	Pb^3 2 411,7	> 10
Zinc	Zn^7 3 345.02	Zn^5 2 771,0	10
Staniu	Sn^9 2 839,98	Sn^6 2 850,6	> 10
Stibiu	Sb^7 2 877,9	Sb^4 2 682,8	10
Telur		Te^6 2 385.76	≈ 20
Mercur		Hg^8 2 536,51	100
Germaniu	Ge^9 2 651.17	Ge^7 3 269,5	> 10
Taliu	Tl^7 3 519,24	Tl^4 3 529,4	> 10
Indiu	In^9 3 256.09	In^7 3 258.6	> 10
Bismut	Bi^9 3 067,71	Bi^7 2 898.0	10
Molibden	Mo^9 3 170,3	Mo^6 4 277,2	10
Wolfram	W^7 2 896,44	W^5 2 896,0	10
Galiu	Ga^9 2 943,63	Ga^6 2 500,17	> 10

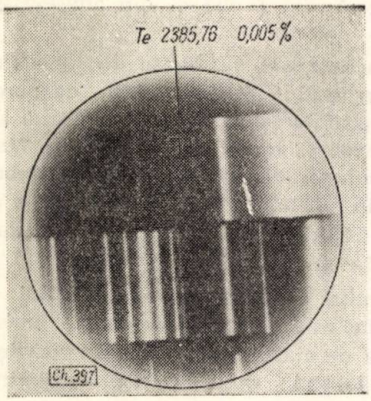


Fig. 5

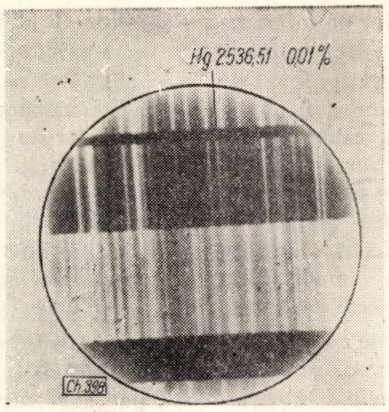


Fig. 6

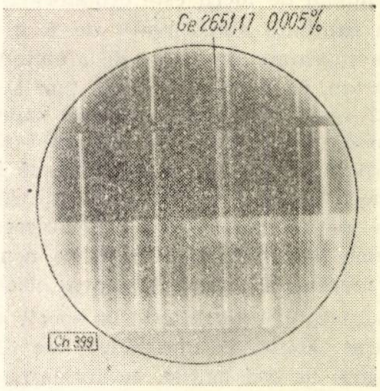


Fig. 7

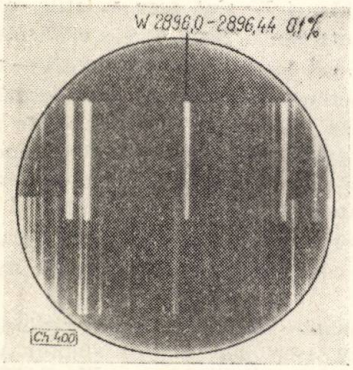


Fig. 8

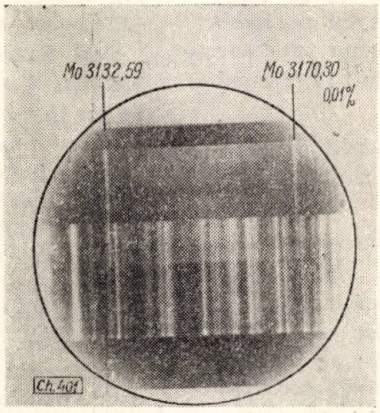


Fig. 9

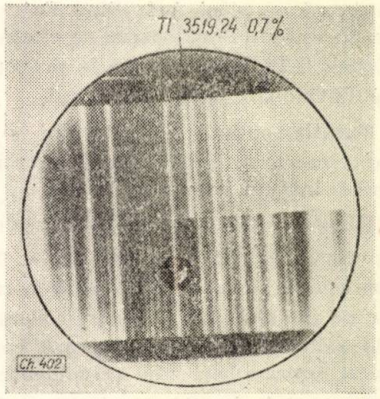


Fig. 10

Figurile 5, 6, 7, 8, 9, 10 prezintă aspectul unor spectre, înregistrate cu ajutorul electrodului rotativ de taler.

Concluzii

Au fost comparate diferite metode de mărire a sensibilității determinării elementelor din minereuri. Pe baza datelor din literatură a fost construit un electrod rotativ de taler, cu ajutorul căruia au fost efectuate determinări cantitative de orientare.

Rezultatele arată, că electrodul rotativ de taler duce la intensificarea liniilor elementelor volatile și poate fi utilizat cu succes la identificarea cantităților mici de elemente.

BIBLIOGRAFIE

1. Mika J., Tőrők T., Kémiai emissziós szinképelmzés, Tankőnyokiadó, Budapest, 1954.
2. Rusanov A. K., Analiza spectrală a minereurilor și mineralelor, Gosgeolizdat, Moscova, 1948.
3. Ahrenz L. N., Spectrochemical analysis, Addison-Wesley Publ. Co. Cambridge, 1955.
4. Kamcenkov S. M., Analiza spectrală a rocilor, Gostoptehizdat, Moscova, 1957.
5. Mannkopf R., Peters Kl., Z. Physik, vol. 70, 1931, p. 444.
6. Strock L. W., Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer, Hilger, London, 1936.
7. Koșeleva-Kuznețova L., Laboratorul uzinei, 1959, nr. 8.
8. Shaw D. M., Geochim. Acta, vol. 2, nr. 3, 1952.

AL IX-LEA COLOCVIU INTERNAȚIONAL DE SPECTROSCOPIE

Între 5 și 10 iunie a.c. s-au desfășurat la Lyon lucrările celui de-al IX-lea Colocviu internațional de spectroscopie, la care au luat parte circa 700 delegați din 30 de țări.

Programul acestei reuniuni a cuprins: conferințe magistrale, ținute de mari personalități științifice, prezentînd rezultate de ansamblu în unele probleme de spectroscopie în care aceștia au adus un aport valoros; conferința-raport, cuprinzînd o sinteză a rezultatelor obținute în unele domenii ale spectroscopiei în care a avut loc, în ultimii ani, o dezvoltare considerabilă; prezentări de lucrări științifice, originale.

Comunicările științifice au cuprins lucrări din domenii foarte variate ale spectrografiei: emisie, absorbție, Raman, de raze X, de masă, de raze γ și de rezonanță magnetică nucleară.

De asemenea, au fost prezentate principii și construcții de aparaturi spectrale automatizate, cu programe variate, cu putere dispersivă mare și funcționînd în domenii spectrale largi, cu posibilități multiple de măsurare. Cu ocazia colocviului a fost organizată o expoziție, în care mari firme constructoare de aparate au expus aparatură spectrală; a mai fost, de asemenea, organizată o expoziție de cărți, tabele și material documentar din domeniul spectroscopiei.

CLORITUL DE SODIU OXIDANT ÎN CHIMIA ANALITICĂ CANTITATIVĂ

NOTA V. FOLOSIREA CLORITULUI DE SODIU LA DEZAGREGAREA MINEREURILOR SULFUROASE

P. Spacu, M. Brezeanu, C. Gheorghiu şi E. Cristurean

Analiza minereurilor sulfuroase — problemă de o deosebită însemnătate economică — preocupă laboratoarele de specialitate. Literatura de specialitate indică variate metode de analiză, atît pe cale uscată cît şi pe cale umedă, folosind diverşi oxidanţi. În general, toate aceste metode sînt dificile, de lungă durată (datorită evaporărilor repetate) şi necesită un consum mare de reactivi.

În scopul îmbunătăţirii acestei metode de analiză, autorii au propus extinderea aplicării $NaClO_2$ ca oxidant, folosit pentru prima oară atît în sinteza combinaţiilor complexe cît şi în scopuri analitice, în special în chimia organică, în cercetările întreprinse la catedra de chimie anorganică a Universităţii C. I. Parhon. Astfel, a fost elaborat un procedeu nou pentru dezagregarea minereurilor sulfuroase, care prezintă o serie de avantaje faţă de metodele existente.

În primul rînd, dezagregarea se face numai în mediu de HCl, ceea ce pe de o parte reduce timpul de dezagregare, iar pe de altă parte evită introducerea de ioni străini (şi deci evaporările repetate pentru eliminarea acestora), şi în al doilea rînd, oxidarea sulfului este totală, iar consumul de reactivi mult mai mic.

În lucrarea de faţă se indică modul de lucru şi rezultatele obţinute la dezagregarea sulfurilor de tip pirită, calcopirită şi blendă, urmînd ca într-o notă viitoare să se dea rezultatele în cazul altor sulfuri metalice.

Modul de lucru

La probele de minereu între 0,5—1 g se adaugă 15 ml HCl 20% şi apoi, la rece, în porţiuni mici, cloritul de sodiu solid (aproximativ 1—1,5 g), sub continuă agitare. Ulterior proba de analizat se trece pe baia de apă şi se menţine pînă se elimină complet clorul. În cazul sulfurilor cu un conţinut sub 25% sulf, adăugarea reactivilor se face în ordinea următoare: minereul se amestecă cu cloritul (1 : 1) şi apoi cu HCl, la rece. Cloritul de sodiu se adaugă la rece pentru a evita reacţiile violente de descompunere şi totodată aglomerarea sulfului. La probele dezagregate prin acest procedeu se aplică ulterior metodele de analize cunoscute şi specifice.

Ţinînd seamă de timpul scurt de dezagregare, care variază între 15—16 min, funcţie de constituţia minereului, de celelalte avantaje (oxidarea totală a sulfului, evitarea evaporărilor repetate, evitarea introducerii de ioni străini în analiză), noul procedeu propus îşi va găsi aplicare în institute şi laboratoare de uzină.

Tabela 1

Nr. probei	Minereu	Proba, g	Gangă %			Sulf, %		
			calculat	găsit	diferenţă	calculat	găsit	diferenţă
1	Calcopirită	0,7369	6,25	6,26	+ 0,01	18,76	18,18	+ 0,12
2	Calcopirită	0,7462	6,25	6,24	— 0,01	18,76	18,73	— 0,03
3	Calcopirită	0,7329	6,25	6,23	— 0,02	18,76	18,76	—
4	Calcopirită	0,8624	6,25	6,07	— 0,18	18,76	18,56	— 0,20
5	Calcopirită	0,8442	6,25	6,24	— 0,01	18,76	18,65	— 0,11
1	Pirită	0,7426	1,10	1,20	+ 0,10	42,60	42,23	— 0,37
2	Pirită	0,7290	1,10	1,11	+ 0,01	42,60	42,60	—
1	Blendă	0,9233	0,65	0,68	+ 0,03	32,56	32,53	— 0,03
2	Blendă	0,7909	0,65	0,62	— 0,03	32,56	32,58	+ 0,02

CATEDRA DE CHIMIE ANORGANICĂ
UNIVERSITATEA „C. I. PARHON",
BUCUREŞTI

Lucrarea a fost predată în redacţie la 15.09.1961.

APLICAREA METODEI DE TITRARE AMPEROMETRICĂ CU DOI ELECTROZI INDICATORI ÎN CONTROLUL MEDICAMENTELOR

II. STUDIUL AMPEROMETRIC AL CONDIŢIILOR REACŢIEI DE BROMURARE PRIN SUBSTITUŢIE, CU APLICARE LA REZORCINĂ

Larisa Murea, B. Wermescher şi H. Beral
Institutul pentru Controlul de Stat al Medicamentului şi Cercetări Farmaceutice

Titrările amperometrice cu doi electrozi indicatori prezintă avantaje atît de mari în ceea ce priveşte sensibilitatea, exactitatea şi obiectivitatea determinării, încît se vor extinde din ce în ce mai mult în practica analitică. Ele oferă posibilitatea să se rezolve multe probleme dificile ivite în domeniul controlului medicamentelor.

Spre deosebire de amperometria clasică, în titrările amperometrice cu doi electrozi indicatori se folosesc electrozi de platină de aceeaşi mărime, amîndoi polarizabili.

Apariţia sau dispariţia curentului la punctul de echivalenţă se datoreşte posibilităţii reducerii şi oxidării pe electrozi a ionilor corespunzători sau a moleculelor, în condiţiile de experienţă. Cele două componente care se oxidează — respectiv se reduc — formează un sistem redox reversibil [1] (de exemplu, în lucrarea de faţă, sistemul $2Br^- \rightleftarrows Br_2$). Cînd în soluţie nu există decît una dintre cele două componente — ionul Br^- — nu se observă trecerea curentului prin circuit. În momentul în care apare şi a doua componentă în soluţie — bromul liber — curen-

tul începe să treacă prin circuit, şi cu cît creşte concentraţia bromului, cu atît variaţiile de curent sînt mai mari.

Titrările amperometrice cu doi electrozi indicatori au o sferă foarte largă de aplicaţie, îmbrăţişînd o mare varietate de titrări, la baza cărora stau reacţii de oxido-reducere, de precipitare, de formare de complecşi etc.

Într-o lucrare anterioară [2] au fost studiaţi factorii care influenţează desfăşurarea titrării şi stabilitatea punctului de echivalenţă în titrările cu nitrit de sodiu, luînd ca substanţă de studiu fenacetina (respectiv fenetidina, rezultată în urma hidrolizei în soluţie acidă).

În controlul medicamentelor se aplică frecvent metode bromatometrice. Agentul activ în aceste titrări este bromul liber, însă dată fiind stabilitatea mai redusă a bromului în soluţie apoasă sau în solvenţi organici se lucrează de obicei cu o soluţie apoasă de bromat de potasiu ; în soluţie acidă şi în prezenţa ionului brom, aceasta pune în libertate brom, conform reacţiei care poate fi schematizată astfel :

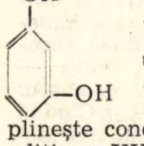
$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl \longrightarrow 3\,Br_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O\,.$$

Bromul în stare născîndă poate acţiona atît ca agent de oxidare, cît şi ca agent de bromurare în reacţii de adiţie şi reacţii de substituţie.

Majoritatea metodelor care se bazează pe reacţia de substituţie se aplică — conform indicaţiilor din tratatele de specialitate şi farmacopee — în mod indirect, adică substanţa se tratează — în soluţie acidă şi în prezenţa bromurii de potasiu — cu un exces de soluţie de bromat de potasiu 0,1 *n*. După intervalul de timp necesar bromurării complete (interval care variază după natura substanţei), se adaugă iodură de potasiu în exces, iar iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n*. Acest procedeu prezintă o serie de deficienţe care îi reduc valoarea. Erorile se atribuie pierderilor de brom sau iod în cursul manipulării. De asemenea, în unele cazuri pot avea loc reacţii secundare de oxidare [3]. Aceste neajunsuri ar putea fi evitate dacă determinarea s-ar efectua printr-o titrare directă, cum preconizează Zaiţev şi Portnov [3] pentru timol. Introducerea titrărilor bromatometrice directe presupune însă cunoaşterea mai profundă a mecanismului reacţiei de bromurare şi a variaţiei vitezei de bromurare în funcţie de condiţiile de lucru şi găsirea unor indicatori pentru stabilirea exactă a sfîrşitului titrării.

Titrările amperometrice cu doi electrozi indicatori constituie un instrument potrivit pentru studiul problemelor menţionate. În afară de faptul că permit să se sesizeze cu precizie cel mai mic exces de brom în soluţia de cercetat — şi implicit punctul de echivalenţă — ele devin un mijloc deosebit de valoros de investigaţie ştiinţifică, în urmărirea îndeaproape a fenomenelor care au loc în diferite faze ale titrării. Indicaţiile galvanometrului foarte sensibil (10^{-9} A) semnalează rapid apariţia celor mai slabe urme de brom liber în soluţie, iar din jocul apariţiei şi dispariţiei bromului se pot trage concluzii imediate asupra vitezei de reacţie în diferite condiţii de titrare. Cunoscînd variaţia vitezei de bromurare cît şi a sensibilităţii citirilor în funcţie de diferiţi factori, se pot alege de la caz la caz condiţiile optime de lucru.

Dintre substanţele medicamentoase care dau reacţia de bromurare prin substituţie (fenolii şi aminele aromatice) a fost aleasă pentru experimentările efectuate rezorcina — un produs citat în multe farmacopee ; rezorcina face parte din grupa fenolilor şi dă prin bromurare un 2,4,6-tribromderivat, toate poziţiile *o-* şi *p-* faţă de grupele — OH fiind libere. (S-a lucrat cu o probă care îndeplineşte condiţiile prevăzute de Farmacopeea română, ediţia a VII-a).



Indicaţiile literaturii de specialitate şi experienţa autorilor au determinat studierea pe cale amperometrică a următorilor factori care pot influenţa reacţia de bromurare :

1. Natura şi concentraţia acidului.

2. Influenţa temperaturii la care se efectuează titrarea.

3. Influenţa concentraţiei bromurării de potasiu.

În afara acestor factori şi înainte de începerea studiului lor, experienţa lucrărilor anterioare arată necesitatea stabilirii pe cale experimentală a tensiunii care permite efectuarea determinării în condiţii optime. În acest scop a fost urmărit curentul care trece prin circuit în funcţie de tensiunea aplicată în diferite condiţii care se reproduc în cursul titrării.

Astfel, au fost stabilite curbe volt-amperice (reprezentate în fig. 1) pentru următoarele situaţii :

1. În soluţie se află acid clorhidric în concentraţie 3 *n* şi bromură de potasiu 1% (ion brom).

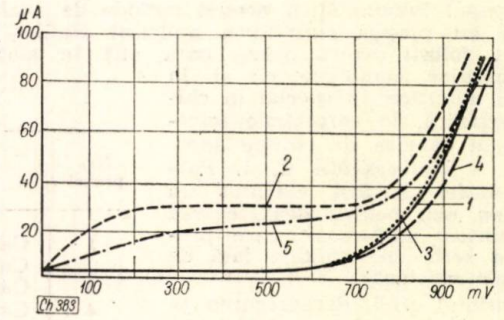


Fig. 1.

2. În soluţia menţionată la punctul *1* au fost adăugaţi 0,1 ml soluţie bromat de potasiu 0,1 *n* (ion brom şi brom liber).

3. Soluţia la începutul titrării (soluţia de la punctul *1*), care conţine 1 miliechivalent de rezorcină (ion brom).

4. Soluţia înaintea punctului de echivalenţă (aproximativ 90% din rezorcină s-a bromurat) (ion brom).

5. Soluţia după punctul de echivalenţă (0,2 ml soluţie de bromat de potasiu 0,1 *n* în exces) (ion brom şi brom liber).

Interpretînd curbele din figura 1 se constată că, atunci cînd în soluţie nu există decît ionul brom, pînă la tensiunea de 500 mV nu trece nici un curent prin soluţie. La tensiuni mai mari se observă variaţii de curent din ce în ce mai accentuate (curbele *1*, *3* şi *4*).

Cînd în soluţie există şi brom liber (curbele *2* şi *5*), se observă variaţii de curent chiar şi la tensiuni foarte mici.

Sub aspectul sensibilităţii, limita inferioară a tensiunii optime este situată la 200—300 mV.

Ţinînd seamă şi de limita superioară (500 mV), lucrările au fost efectuate la o tensiune de 400 mV.

Natura şi concentraţia acidului

În privinţa acidităţii, metodele prevăzute în diferite farmacopee pentru dozarea rezorcinei prevăd date foarte diferite, după cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

Concentraţiile în acid clorhidric prevăzute în diferite farmacopee pentru determinarea bromatometrică a rezorcinei

Farmacopeea	Concentraţiile în HCl
Română, ed. a VII-a	0,25 *n*
Sovietică, ed. a VIII-a	0,3 *n*
Statelor Unite, ed. a XV-a	0,4 *n*
Helvetică, ed. a V-a	0,8 *n*
Cehoslovacă, ed. a II-a	1,1 *n*

La alte substanțe se prevede bromurarea în soluție acidulată cu acid sulfuric [4] sau acid acetic și acid clorhidric [5].

În lucrările noastre am urmărit atît influența naturii acidului cît și influența concentrației la fiecare acid în parte. În acest scop, rezorcina a fost titrată cu soluție de bromat de potasiu 0,1 *n*, variind condițiile de aciditate prin folosirea pe rînd a acidului clorhidric, sulfuric și acetic, în concentrații diferite. Concentrația în acid a soluției se modifică puțin în cursul titrării, din cauza diluării cu soluția de bromat neutră și a consumului de acid pentru punerea în libertate a bromului. Aciditatea prevăzută este corespunzătoare punctului de echivalență. În toate titrările au fost adăugate porțiuni de soluție titrată de 0,5 ml, în ritm constant, la intervale de 45 s, și au fost citite valorile de curent indicate de galvanometru la 30 s după fiecare adăugare de soluție titrată. Rezultatele obținute sînt redate grafic în figurile 2 și 3.

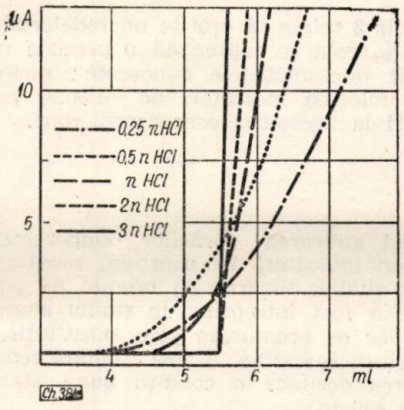


Fig. 2.

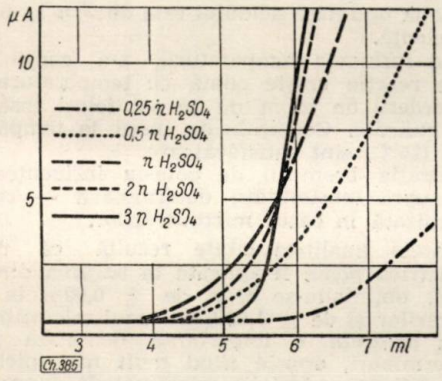


Fig. 3.

În ceea ce privește concentrația acidului, se constată că alura curbelor variază în funcție de aciditate; cu cît aciditatea crește, cu atît panta curbei este mai mare, apropiindu-se mai mult de perpendiculară; sensibilitatea citirilor crește și punctul de inflexiune devine din ce în ce mai net. Această constatare este valabilă atît pentru acidul clorhidric cît și pentru acidul sulfuric, la concentrații egale obținîndu-se rezultate mai bune cu acid clorhidric.

La determinările făcute în mediu de acid acetic nu au fost obținute rezultate, deoarece adăugînd soluția de bromat de potasiu chiar într-o cantitate mai mare decît cea calculată pentru bromurarea completă a rezorcinei nu se observă nici o variație de curent.

Dintre cei trei acizi examinați, acidul clorhidric favorizează mai mult titrarea directă a rezorcinei, care se poate efectua foarte bine cînd concentrația acidului este de 2—3 *n*.

Influența temperaturii

Conform unor date din literatură [6], viteza de bromurare este influențată de temperatura soluției; aceste date au fost verificate, titrîndu-se rezorcina în aceleași condiții de aciditate (HCl *n*), la temperatura camerii (24°C), la temperatură mai scăzută (15—16°C) și la cald (37°C). Rezultatele obținute confirmă datele din literatură și sînt ilustrate în figura 4. La tempe-

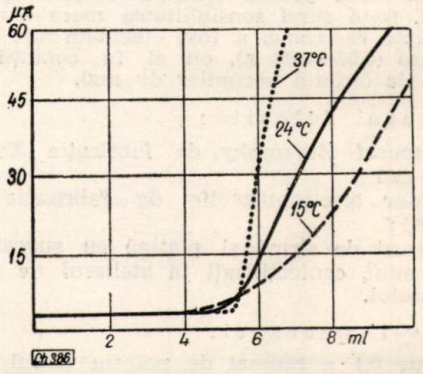


Fig. 4.

ratura camerii curba de titrare are alura cunoscută (fig. 2); se remarcă viteza mică de reacție către sfîrșitul titrării. Din același grafic (fig. 4) se vede că la temperatura de 37°C viteza de reacție este suficient de mare pentru a permite determinarea cu precizie a punctului de echivalență, în timp ce la 15°C punctul de echivalență este neprecis.

Influența concentrației bromurii de potasiu

În cursul experimentărilor s-a observat că — variind concentrația bromurii de potasiu — alura curbei este diferită. Studiind această influență, au fost efectuate o serie de determinări cu soluție de bromură de potasiu 1, 3 și 10% (ceilalți factori rămînînd neschimbați). Au fost constatate următoarele: în soluția 1% de bromură de potasiu se observă spre sfîrșitul reacției variații lente de curent care îngreuiază interpretarea exactă a punctului de echivalență (fig. 5).

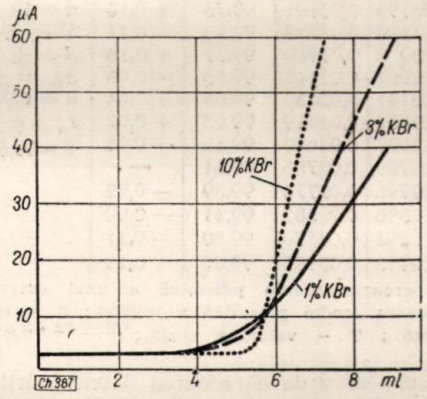


Fig. 5.

Mărind concentrația de trei ori, alura curbei este ameliorată, iar la o concentrație de 10 ori mai mare (10%) se obține o curbă cu inflexiune netă.

Aceste determinări au fost efectuate în soluţii de aciditate 0,5 *n*, care, după cum s-a constatat anterior (fig. 2), nu dă curbe satisfăcătoare. Rezultă de aici că în acele determinări în care nu se poate mări aciditatea poate fi obţinut un efect similar prin mărirea concentraţiei bromurii de potasiu. Din figura 5 se observă, de asemenea, că prin mărirea concentraţiei bromurii de potasiu creşte şi sensibilitatea citirii, ceea ce se va aplica în microdeterminări.

Aplicaţii practice

Studiul aprofundat al factorilor care influenţează reacţia de bromurare a permis stabilirea condiţiilor optime de lucru pentru titrarea amperometrică a rezorcinei. Dată fiind sensibilitatea mare a metodei, determinarea rezorcinei a fost efectuată atît în condiţii macro (0,02—0,04 g), cît şi în condiţii micro (cantităţi de ordinul zecimilor de mg).

Aparatura folosită:

— polarograf Heyrovsky de fabricaţie Zbrojovka Brno, tip 301 ;
— agitator electromagnetic de fabricaţie Jouan, tip 2 LNC ;
— electrozi de sîrmă şi platină cu suprafaţa de circa 50 mm^2, confecţionaţi la atelierul de sticlărie al institutului.

Reactivii necesari:

— soluţie 0,1 *n* bromat de potasiu (titrul soluţiei stabilit amperometric, folosind acid arsenios ca titrosubstanţă) ;
— acid clorhidric 25% ;
— bromură de potasiu cristalizată.

1. *Efectuarea determinării (macro).* Se cîntăresc 0,02—0,04 g substanţă, se dizolvă în 30 ml apă, se adaugă 3 g bromură de potasiu, 40 ml acid clorhidric 25% şi se titrează cu soluţie 0,1 *n* bromat de potasiu. Se adaugă în porţiuni de 1—2 ml soluţia titrată la început, iar în apropierea punctului de echivalenţă picătură cu picătură, citind valorile indicate de galvanometru la cîte 30 s după fiecare adăugare. Curba de titrare obţinută în felul acesta arată o inflexiune netă cu ajutorul căreia se poate stabili cu exactitate punctul de echivalenţă.

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită, mg	Cantitatea găsită, %	Eroarea absolută	Datele calculului statistic
1	0,03199	0,03191	99,75	+ 0,14	$n = 12$
2	0,03599	0,03589	99,72	+ 0,11	$M = 99,61$
3	0,039 8	0,03989	99,77	+ 0,16	$S = \pm 0,14$
4	0,02962	0,02948	99,53	— 0,08	$S_M = \pm 0,04$
5	0,03141	0,03130	99,65	+ 0,04	$\alpha = 0,95$
6	0,03231	0,03219	99,63	+ 0,02	$t_\alpha = 2,20$
7	0,02692	0,02680	99,55	— 0,06	$T = 99,61 \pm 0,09$
8	0,02799	0,02788	99,61	—	
9	0,02795	0,02778	99,39	— 0,22	
10	0,02396	0,02382	99,41	— 0,20	
11	0,03594	0,03576	99,50	— 0,11	
12	0,03993	0,03985	99,80	+ 0,19	

S — eroarea medie pătratică a unei determinări ; S_M — eroarea medie pătratică a mediei ; α — coeficient de siguranţă ; T — valoarea reală ; $M \pm t\alpha \cdot S_M$.

Din tabelă se vede că eroarea determinărilor este de $\pm$ 0,09%. Durata unei titrări este de circa 15 min.

2. *Microdeterminările* au fost efectuate cu aceeaşi aparatură. În ceea ce priveşte condiţiile determinării, este de remarcat că lucrînd cu cantităţi mici (fracţiuni de mg) şi ţinînd seamă de influenţa factorilor studiaţi în prima parte a acestei lucrări, au fost alese condiţiile optime care determină o sensibilitate mai mare, şi anume : concentraţia acidului clorhidric trebuie să fie de minimum 3 *n* la punctul de echivalenţă, concentraţia bromurii de potasiu — 10%, iar temperatura soluţiei — 25—30°C. Se titrează cu soluţie de bromat de potasiu 0,001 *n*. Rezultatele sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	Cantitatea găsită, mg	Cantitatea găsită, %	Eroarea absolută	Datele calculului statistic
1	0,1993	0,2015	100,1	+1,52	$M = 99,58$
2	0,1993	0,1973	99,00	−0,58	$S = \pm 0,88$
3	0,1993	0,1982	99,45	−0,13	$S_M = \pm 0,39$
4	0,2990	0,2968	99,26	−0,32	$\alpha = 0,95$
5	0,2990	0,2963	99,10	−0,48	$t_\alpha = 2,78$
					$T = 99,58 \pm 1,08$

Din tabela 3 reiese că erorile microdeterminării sînt de $\pm$ 1,08%, ceea ce reprezintă o precizie mult mai mare decît micrometodele cunoscute ; metodele volumetrice, folosind indicatori de culoare, nu permit determinări la asemenea concentraţii mici.

Concluzii

Urmărind aplicarea titrărilor amperometrice cu doi electrozi indicatori în controlul medicamentelor, autorii au studiat titrările cu bromat de potasiu. În acest sens a fost întreprins un studiu amperometric al condiţiilor de bromurare prin substituţie, folosind pentru aceasta rezorcina. A fost studiată tensiunea la care titrarea decurge în condiţii bune, stabilindu-se ca optimă 400 mV.

În ceea ce priveşte natura acidului, s-a constatat că acidul acetic nu poate fi folosit ; rezultate bune se obţin cu acid sulfuric şi mai ales cu acid clorhidric. Concentraţia optimă a acidului este de 3 *n* la punctul de echivalenţă.

Studiind influenţa temperaturii, s-a constatat că viteza de reacţie creşte odată cu temperatura ; din cauza pierderii de brom nu se pot folosi însă temperaturi ridicate. Condiţiile de lucru la temperatura obişnuită (25°C) sînt satisfăcătoare.

Concentraţia bromurii de potasiu influenţează în special asupra sensibilităţii determinării — caracteristică utilizată în cazul microtitrărilor.

Din datele analitice citate rezultă că metoda amperometrică poate fi aplicată la titrarea directă a rezorcinei, obţinîndu-se erori de $\pm$ 0,09% în cazul macrotitrărilor şi de $\pm$ 1,08% în cazul microtitrărilor.

Metoda prezintă o importanţă deosebită pentru microdeterminări, erorile fiind mult mai mici decît în cazul aplicării celorlalte micrometode cunoscute.

Prezentul studiu va servi la aplicarea metodei amperometrice pentru dozarea altor substanţe medicamentoase cu soluţie de bromat de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. Savitkaia I. S., Songhina O. A., Zav. lab., 1959, nr. 6.
2. Murea L., Wermescher B., Beral H., Rev. Chim., 1960, *11*, nr. 10, p. 593.
3. Zaiţev R. M., Portnov A. I., Apotecinoe delo, 1959, nr. 3, p. 58.
4. Varga E., Vastagh G., Pharm. Halle, 1957, *96*, p. 149.
5. * * *, Farmacopeea romînă, ediţia a VII-a, p. 397.
6. Erichsen L., Rudolphi N., Erdöl u. Kohle, 1955, *8*, p. 16—19 ; ref. C.A., 1955, *49*, 12198 h.

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

Obţinerea izoprenului prin piroliza 2-metil-2-pentenei se realizează la un preţ de cost mai redus sau cel mult echivalent cu cel al butadienei. Ca materie primă se foloseşte propilena care se dimerizează la 2 metil-1-pentenă cu ajutorul tripropilaluminiului drept catalizator. Acesta este izomerizat la 2-metil-2-pentenă prin trecere peste un catalizator acid. 2-metil-2-pentena este supusă pirolizei în prezenţa vaporilor de apă şi a acidului bromhidric drept catalizator, într-un cuptor de cracare la circa 650°C. Produsele rezultate de la piroliză sînt supuse răcirii şi apoi distilării pentru separarea izoprenului de metan şi alte hidrocarburi inferioare, rezultate ca produse secundare. 2-metil-2-pentena nereacţionată este, de asemenea, separată şi reciclată.

*

Pe baza experimentărilor efectuate timp de 4 ani într-o instalaţie pilot, s-a pus la punct un nou procedeu industrial continuu pentru oxidarea xilenilor în fază lichidă, cu obţinerea celor trei acizi ftalici corespunzători. Ca agent de oxidare este folosit aerul atmosferic. Catalizatorul, încă necunoscut, are avantaje nete faţă de brom sau de metalele grele folosite pînă acum drept catalizatori în oxidarea xilenilor în fază lichidă. Avantajele pricipale ale noului procedeu constau în flexibilitatea instalaţiei şi în randamentele superioare obţinute la oxidare. Astfel, în aceeaşi instalaţie oxidînd separat *o*-,*m*- sau *p*-xilen se obţine acid ftalic, izoftalic sau tereftalic. În ceea ce priveşte randamentele, spre deosebire de procedeul de oxidare a *o*-xilenului în fază de vapori — din care rezultă 0,85—0,95 t acid ftalic pe tona de *o*-xilen — prin procedeul descris, se obţin 1,1 t acid ftalic pe tonă de *o*-xilen.

*

Pentru reducerea conţinutului în oxigen a masei de cupru topită rezultată de la convertizor, se foloseşte ca agent de reducere gazul de sinteză obţinut prin conversia metanului.

Cuprul brut în stare topită este trecut de la convertizor într-un cuptor rotativ în care o serie întreagă de impurităţi se elimină prin oxidarea acestora şi trecerea lor sub formă de oxizi în zgură. Datorită faptului că pentru oxidare se insuflă aer în masa de cupru topită, după terminarea operaţiei masa de cupru rămîne cu un conţinut rezidual de oxigen de 0,7—0,8%. Pentru eliminarea acestuia, se imersează în topitură ţevi barbotoare cu gaz de sinteză care reduc conţinutul în oxigen al cuprului sub 0,2%. Pentru obţinerea gazului de sinteză, gazul metan împreună cu aerul preîncălzit se introduc cu ajutorul unui dispozitiv de amestec, într-un cuptor de conversie umplut cu oxid de aluminiu înnobilat cu nichel. Raportul aer : CH_4 este de 1 : 2,85—3,0. Gazul de sinteză conţinînd oxid de carbon, hidrogen şi azot este introdus ca atare în cuptorul rotativ, în masa de cupru topită care trebuie redusă. Procedeul descris, prezintă în comparaţie cu procedeele folosite pînă acum, o reducere substanţială a costurilor de fabricaţie legate de rafinarea cuprului.

Prin grefarea unor grupări —CN la dimetilpolisiloxan se obţine nitrilsiliconul fluid, insolubil în solvenţi nepolari ca hidrocarburile alifatice sau aromatice şi solubil în anumiţi solvenţi polari ca alcoolii, cetonele şi eterii. Solubilitatea nitrilsiliconilor în majoritatea solvenţilor scade odată cu creşterea numărului de grupări —CN. Această proprietate precum şi tensiunea superficială redusă (23—26 dyne/cm) determină întrebuinţarea nitrilsiliconilor ca agenţi de ungere rezistenţi la solvenţi şi grăsimi precum şi antispumanţi în industria petroliferă. De asemenea, nitrilsiliconii vor putea fi utilizaţi în viitor ca agenţi antistatici şi ca plastifianţi.

Pînă acum se fabrică la nivel industrial patru tipuri de nitrilsiliconi avînd un conţinut în grupe nitril de la 3 la 23%.

*

O uzină modernă de fosfor, pusă recent în funcţiune, cu o capacitate de producţie anuală de 14 000 t şi avînd un număr total de 300 salariaţi, funcţionează astfel :

Materiile prime — fosfatul de calciu (fosfat de Florida) a cărui descărcare se face pneumatic cu un debit de 200 t/h, bioxidul de siliciu şi antracitul — sînt trimise de la rampa de descărcare în silozurile de alimentare ale cuptoarelor electrice. Din aceste silozuri, materiile prime, dozate cu grijă, sînt trecute la cîntare automate electronice care debitează şarje de amestec de cîte două tone, la fiecare două minute şi jumătate, pe benzi transportoare montate deasupra cuptoarelor electrice. Uzina dispune de şase cuptoare electrice, fiecare avînd cuva de 3,4 m înălţime şi 7,5 m diametru. Cuptoarele sînt căptuşite cu cărămizi refractare, iar la partea inferioară cu blocuri de cărbune. Electrozii prevăzuţi cu dispozitive automate de reglare sînt montaţi la partea superioară. Fiecare electrod este alimentat cu energie electrică de la o staţie de transformator funcţionînd sub o tensiune de 150/170 V şi o intensitate de 5 500 — 7 000 A.

Din cuptoare, fosforul, sub formă de vapori, se degajă împreună cu oxidul de carbon şi hidrogenul. Pentru condensarea fosforului gazele rezultate sînt stropite cu apă caldă în două turnuri aşezate în serie. Fosforul este apoi trecut sub un strat de apă rece, decantat şi pompat în rezervoarele de fosfor care se află, de asemenea, înecate în apă. Gazele reziduale rămase, conţinînd urme de fosfor, sînt supuse unei noi purificări şi apoi folosite drept combustibil la uscarea materiilor prime.

Din cuptoare se elimină pe la partea inferioară o topitură conţinînd silicat de calciu şi ferofosfor. Ferofosforul este folosit în siderurgie, iar silicatul de calciu la construcţia drumurilor.

*

O primă unitate experimentală cu o capacitate de producţie de 50 t/zi pentru obţinerea fierului prin reducerea minereurilor cu ajutorul hidrogenului obţinut din gaze naturale a intrat în

funcțiune ; o a doua instalație experimentală se află în curs de construcție. Noua instalație, cu o capacitate de producție de 100 t/zi, va servi la definitivarea parametrilor necesari industrializării acestui procedeu, care constă în reducerea oxizilor de fier, cu ajutorul hidrogenului, sub presiune, în pat fluidizat. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în eliminarea utilizării cocsului în siderurgie.

★

Pentru fabricarea hidrazinei a fost pus la punct un nou procedeu care necesită numai două faze. Prima, uzuală, în care, prin procedeul Raschig se prepară o soluție de 1—2% hidrazină saturînd o soluție de hipoclorit de sodiu cu amoniac în exces. Pentru separarea hidrazinei din această soluție se adaugă acesteia acetonă, obținîndu-se astfel o soluție de dimetilcetazină. Soluția apoasă de dimetilcetazină este distilată sub punctul de fierbere al apei, obținîndu-se astfel hidrazina sub formă concentrată în distilat.

★

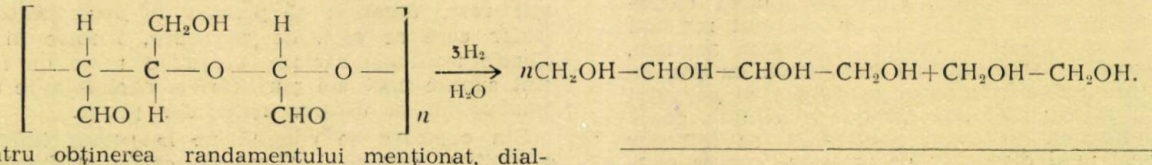
La combinatul de cupru din Alaverdi (U.R.S.S.) a început recent producția de seleniu și de telur după un procedeu elaborat de Institutul de Științe Geologice de pe lîngă Academia de Științe din Armenia. Noul procedeu permite obținerea acestor elemente printr-un proces care necesită numai nouă faze de fabricație față de treizeci de faze, folosite pînă acum. Reducerea fazelor de fabricație a dus la scăderea simțitoare a prețului de cost a acestor elemente și ca urmare la extinderea utilizării lor.

★

Pentru albirea caolinurilor folosite în fabricarea porțelanurilor Institutul pentru utilizarea gazelor de pe lîngă Academia de Științe Ucraineană, în colaborare cu specialiștii uzinei de porțelanuri din Baranovka, au pus la punct o nouă tehnologie de fabricație, care constă în tratarea obiectelor de porțelan înainte de ardere, cu clor. Vasele de porțelan fabricate în aceste condiții sînt sensibil mai transparente și mai albe decît cele mai renumite porțelanuri saxone. În momentul de față se studiază posibilitatea construirii unui cuptor special în care arderea obiectelor de porțelan să se realizeze în atmosferă de clor.

★

Dialdehidamidonul obținut prin oxidarea amidonului cu acid periodic prezintă, pe baza unor recente studii de laborator, perspectiva de a deveni o materie primă industrială importantă pentru fabricarea economică a eritritei și a etilenglicolului. Prin reducerea catalitică a dialdehidamidonului, folosind drept catalizator nichelul pe suport de cărbune activ și kieselgur, au fost obținute randamente de peste 90% din teorie față de dialdehidamidon, conform reacției :



Pentru obținerea randamentului menționat, dialdehidamidonul este supus hidrogenării în soluție de 25%, la pH = 3,3, la o presiune de aproximativ 30 at, sub agitare, la temperatura de 200°C. Durata hidrogenării este de aproximativ șase ore. După terminarea hidrogenării, soluția este concentrată în vid pînă la o consistență siropoasă și apoi răcită pentru cristalizarea eritritei, care apoi este separată și purificată prin cristalizare din etanol. Din soluția mumă rămasă de la cristalizare și din soluțiile alcoolice se extrage etilenglicolul prin distilarea acestora la 100°C și 2 mm col. Hg. Randamentul în eritrită este de 86%, iar în etilenglicol de 90%.

Randamente ceva mai mari pot fi obținute dacă la hidrogenare se adaugă mici cantități de clorură de magneziu ; în aceste condiții concentrația soluției de dialdehidamidon nu trebuie să depășească 15%.

★

Pentru obținerea acetilenei cu ajutorul plasmei au fost efectuate în ultimul timp cercetări privind :

— introducerea carbonului fin pulverizat într-un jet de plasme de hidrogen ;

— folosirea directă a unui jet de plasmă de metan ;

— introducerea metanului într-un jet de plasmă de argon.

Dintre cele trei procedee cercetate, ultimul a dat rezultatele cele mai bune, metanul fiind convertit aproape complet în acetilenă conform reacției :

$$2\ CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\ H_2 - 95{,}54\ kcal.$$

În experimentările făcute s-a folosit un amestec metan—argon în proporții variind de la 1 : 4 la 1 : 30. Acetilena rezultată a putut fi cu ușurință separată de argonul folosit ca suport și de hidrogenul rezultat ca subprodus.

Procedeul prezintă un interes deosebit întrucît randamentul de ~ 80% în acetilenă atins cu ajutorul plasmei, este cu mult superior procedeului de fabricare a acetilenei cu ajutorul arcului electric al cărui randament este de aproximativ 12—14%, sau al procedeului prin piroliză care nu depășește un grad de conversie al metanului de 16%. În afara avantajelor pe care le prezintă noul procedeu în ceea ce privește randamentul în acetilenă, obținerea acesteia cu ajutorul plasmei mai prezintă și avantajul simplificării substanțiale a instalațiilor de purificare a acetilenei din produsele de reacție, datorită reducerii numărului acestora.

★

În fabricarea acidului acetilosalicilic a apărut următoarea modificare : acidul salicilic se amestecă cu un exces de acid și anhidridă acetică la temperatura de 70—100°C, cristalizînd acidul acetilosalicilic, care după separare din masa de reacție, este spălat cu acid acetic și apoi cu apă. În filtratul rămas după separarea acidului acetilosalicilic, se introduce o nouă cantitate de acid salicilic, cristalizînd o cantitate suplimentară de acid acetilosalicilic, care este separată. Filtratul rămas de la această a doua precipitare se reintroduce în primul circuit.

★

În locul acidului sulfuric, la fabricarea detergenților de tipul alchilbenzenilor sulfonați și a alcoolilor grași sulfonați poate fi folosită, conform unui nou procedeu, anhidrida sulfurică.

★

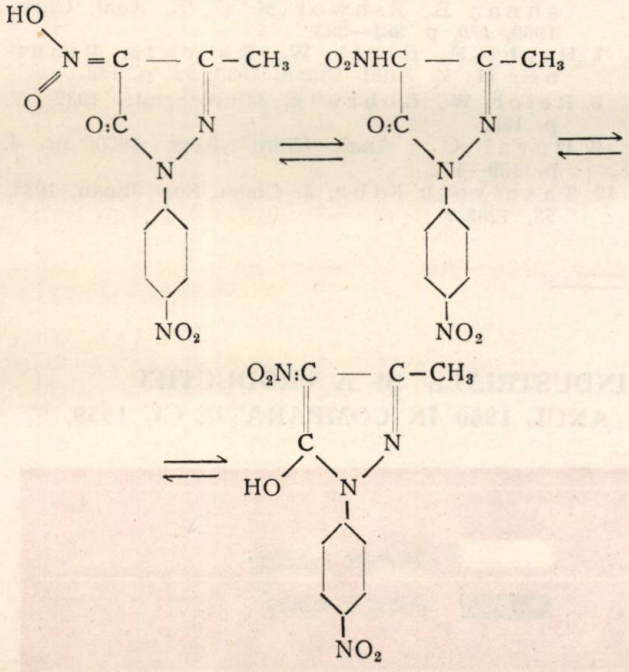
Un nou procedeu pentru fabricarea polipropilenei constă în folosirea drept catalizator a unei halogenuri metalice și a unei halogenuri de alchil. Propilena în amestec cu propanul, în proprție de 7 : 3, este trecută printr-un arc electric. Produsul obținut, de culoare galben-verzuie, este spălat și deshidratat, formîndu-se o masă albă de polipropilenă cu o greutate moleculară de ~ 500 000 și cu un punct de topire de 170°C.

DETERMINAREA POLAROMETRICĂ A PLUMBULUI CU ACID PICROLONIC

D. Negoiu şi M. Bumbac

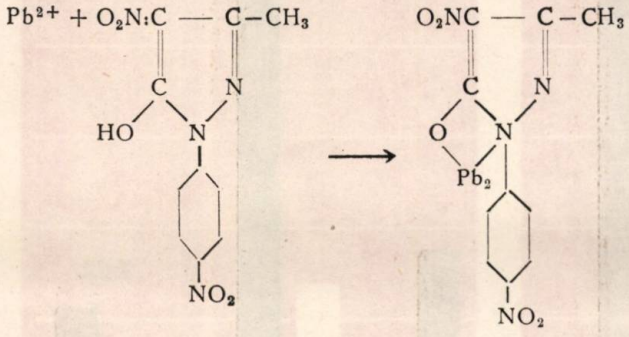
În literatura de specialitate există cîteva metode de determinare polarometrică a plumbului. Astfel, plumbul s-a determinat folosindu-se drept reactiv o soluţie de antranilat de sodiu [1], acid etilendiamintetraacetic [2], cromat de potasiu şi bicromat de potasiu [3], acid sulfuric [3], acid oxalic [3], ferocianură de potasiu [3], permanganat de potasiu [4], didietilditiofosfat de nichel [5] şi acid selenios [6].

În prezenta lucrare plumbul a fost titrat polarometric, folosind acidul picrolonic:



Acidul picrolonic a fost folosit de către F. Hecht, W. Reich, Rohrwig, H. Brantner pentru determinarea gravimetrică a plumbului [7], de către W. Reich, Rohrwig pentru determinarea microgravimetrică a plumbului [8] şi de către C. Duval pentru determinarea termogravimetrică a plumbului [9].

Reacţia care are loc în aceste cazuri este următoarea:



Plumbul a fost determinat potenţiometric, de către Tashiyosu Kiba [10], folosind acidul picrolonic. Condiţiile de lucru ale metodei potenţiometrice sînt însă greoaie faţă de condiţiile metodei polarometrice. Trebuie remarcat faptul că a fost folosit acidul picrolonic pentru motivul că picrolonatul de plumb este un compus foarte greu solubil, iar determinarea se face fără a lua nici un fel de precauţie. Compusul care se formează are o compoziţie unitară bine stabilită.

Modul de lucru

Ca reactiv a fost folosită o soluţie de concentraţie 0,000528 g acid picrolonic/ml. Soluţia s-a preparat cîntărindu-se cantitatea de acid picrolonic corespunzătoare şi dizolvîndu-se într-un balon cotat de 200 ml. Se adaugă 1 ml alcool, se agită pînă la dizolvarea acidului picrolonic şi se aduce la semn.

S-a folosit o soluţie de $Pb(NO_3)_2$ p.a. (Spolchemie-Praha), cu un conţinut de 0,0003312 g $Pb(NO_3)_2$/ml. Punctul de echivalenţă a fost luat cu un polarograf sistem Heyrovsky V 301 (1950). S-a lucrat cu un montaj pentru titrări polarometrice cu un electrod de referinţă separată, după A. Neuberger. Se menţionează că îndepărtarea oxigenului şi agitarea soluţiei au fost efectuate prin barbotare de gaz metan de la o conductă obişnuită. La începutul fiecărei determinări a fost barbotat gaz timp de 10 min şi, după fiecare adăugare de reactiv, a mai fost barbotat gaz încă cîte 30 s. Pînă la stabilizarea poziţiei spotului s-a mai aşteptat maximum 1 min.

Titrările au fost efectuate la un potenţial de 1 V. Punctul de echivalenţă a fost găsit prin metoda tangentelor. De altfel, în majoritatea cazurilor metoda

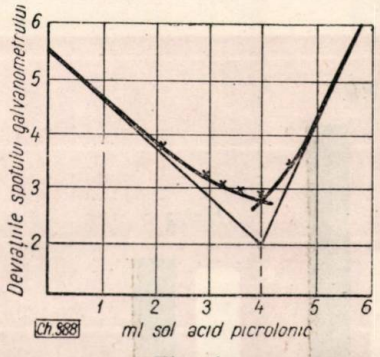


Fig. 1.

tangentelor dă aceeaşi valoare pentru punctul de echivalenţă ca şi punctul minim al deviaţiei galvanometrului.

Deviaţiile intensităţii curentului de difuziune în timpul executării unei determinări au aspectul din figura 1. Rezultatele determinărilor sînt date în tabela 1. Eroarea determinărilor este cel mult 1,62%.

Tabela 1

Numărul determinării	Sol. $Pb(NO_3)_2$, ml	Cantitatea de Pb conţinută, mg	Cantitatea de Pb găsită, mg	Diferenţa, mg	Eroarea, %
1	3	0,62149	0,61735	—0,00414	—0,67
2	4	0,82866	0,82866	—	—
3	5	1,03582	1,04618	+0,01036	+1,00
4	6	1,24299	1,22227	—0,02022	—1,62
5	7	1,45015	1,43980	—0,01035	—0,71
6	8	1,65732	1,65318	—0,00424	—0,25
7	9	1,86449	1,86241	—0,00203	—0,10
8	10	2,07165	2,07165	—	—
9	11	2,27882	2,28088	+0,00206	+0,07
10	15	3,10748	3,09712	—0,01036	—0,32

În continuarea lucrărilor a fost încercată determinarea plumbului în prezența ionilor de argint. Determinarea în prezența ionilor de argint este imposibilă, pentru că după un timp mai îndelungat (10—15 min) are loc precipitarea ionilor de argint cu acid picrolonic.

Concluzii

Determinarea polarometrică a plumbului cu acid picrolonic se poate face cu mare exactitate, avînd în vedere cantitățile mici de plumb care se pot determina cît și eroarea cu care au fost făcute aceste determinări, așa cum reiese din tabela 1.

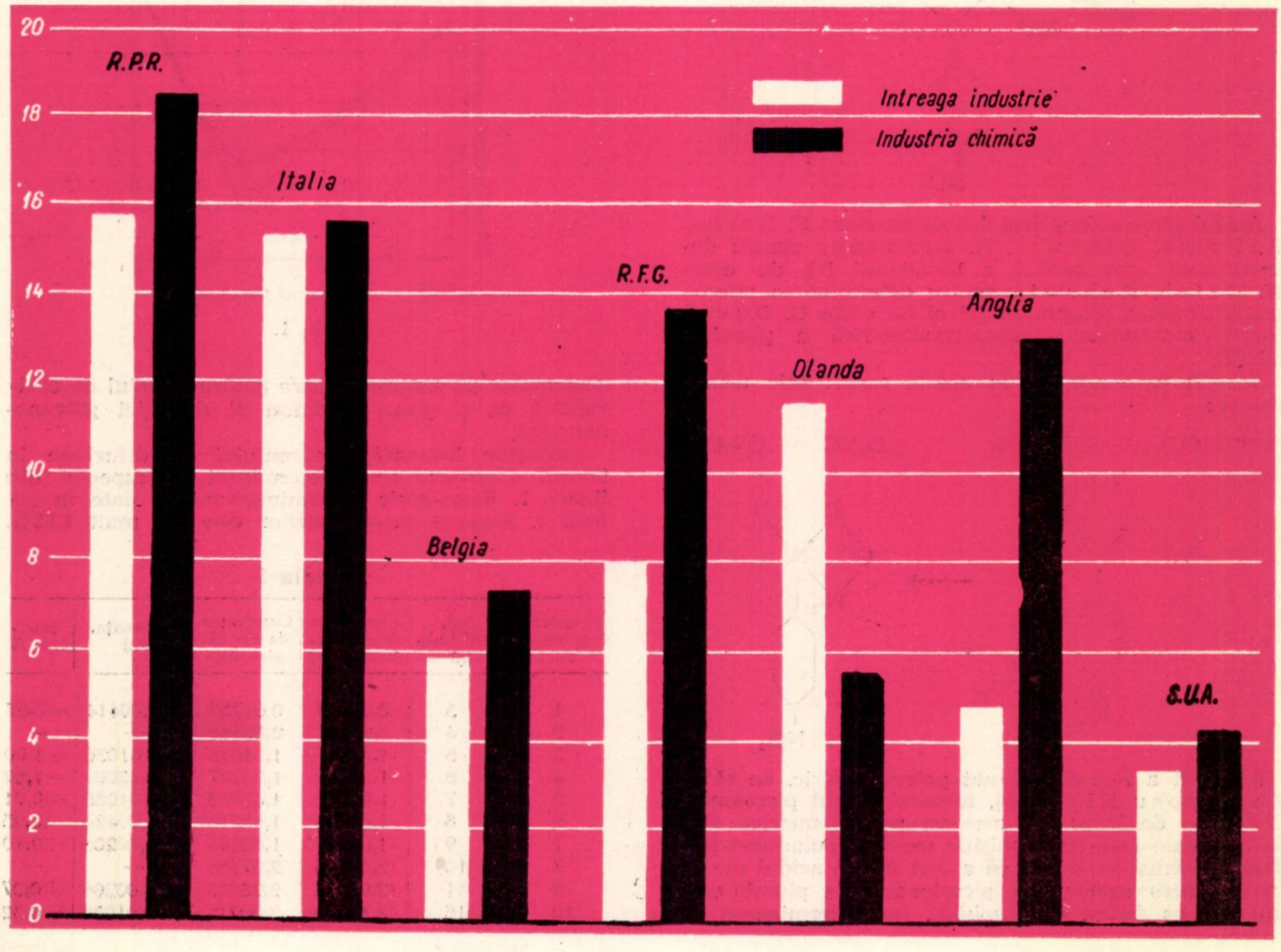
Condițiile simple în care se execută determinarea o fac indicată pentru analizele în serie. Determinarea respectivă se poate executa în cel mult o jumătate de oră. Aceste condiții sînt deosebit de avantajoase față de alte metode analitice de determinare a plumbului.

Universitatea „C. I. Parhon"
Facultatea de chimie
Laboratorul de chimie anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Kostramin A. I., Uci. Zap. Gos. Un-ta im V. I. Lenina 1956, *116*, nr. 1 Obsgecheuniv Sbornik, p. 179—182.
2. Nobuyuki Tanake, Mutsuo Kodama, Minoru Sasaki, Bumseki Kagaku, 1957, nr. 6, p. 86—90.
3. Kolthoff I. M. și Io-Djai Pan, J. A. Chem Soc. 1939, *61*, p. 3402—3409 ; J. A. Chem. Soc. 1940, *62*, p. 3332—3335.
4. Khadeev V. A., Nikurashina A. G., Akad Nauk. Uzbek. SSR, 1958, nr. 2, p. 11—19.
5. Busev A. I., Ivanyntin M. I., Jurn. anal. himii. 1959, v. *13*, p. 647—652.
6. Deshmukh G. S., Bopat M. G., Balakrishnan E., Eshwor M. C., Z. Anal. Chem. 1959, *170*, p. 381—383.
7. Hecht F., Reich W., Rohrwig, Brantner H., Z. Anal. Chem. 1933, *95*, p. 152.
8. Reich W., Rohrwig, Mikrochemie, 1932, *12*, p. 189.
9. Duval C., Anal. Chim. Acta, 1950, nr. 4, p. 159—172.
10. Tashiyosu Kiba, J. Chem. Soc. Japan, 1937, *58*, 1283-7.

CREȘTEREA PRODUCȚIEI GLOBALE INDUSTRIALE ȘI A PRODUCȚIEI INDUSTRIEI CHIMICE ÎN DIFERITE ȚĂRI ÎN ANUL 1960 ÎN COMPARAȚIE CU 1959, %



SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE

În zilele de 22 şi 23 iunie 1961 a avut loc la Ploieşti o sesiune de comunicări ştiinţifice a Institutului de cercetări pentru prelucrarea şi chimizarea petrolului (Petrochim) organizată împreună cu cercul ASIT Petrochim.

Sesiunea a fost deschisă de tov. ing. I. Marcovici, directorul Petrochimului, după care au urmat lucrările pe cele trei secţii.

I. Secţia „Prelucrarea ţiţeiului"

B. Popescu, V. Truşcă, M. Osman: Studiul ţiţeiurilor romîneşti

Lucrarea are un caracter statistic, cuprinzînd date analitice pentru 35 ţiţeiuri alese după producţia lor mai importantă, după calitatea deosebită şi ca ţiţeiuri noi.

Obţinerea acestor date are ca scop orientarea prelucrării pentru o valorificare optimă a materiei prime şi ca bază de calcul pentru proiectarea de instalaţii noi.

Studiul a fost făcut în general după metodologia folosită de Institutul de cercetări petroliere de la Groznîi.

Se face o comparaţie între aceste ţiţeiuri şi cîteva ţiţeiuri străine cu scopul de a scoate în evidenţă caracteristicile specifice ale acestora.

V. Cerchez, G. Iordache, M. Ilea: Problema aditivilor în R.P.R.

Motorul modern reclamă uleiuri de calitate superioară pe care industria de prelucrare a ţiţeiului nu le mai poate produce oricît ar ameliora procesele tehnologice şi ar selecţiona materia primă. Din această cauză a fost nevoie să se recurgă la aditivi.

Se arată care sînt principalele categorii de aditivi şi cum se manifestă acţiunea lor.

Se indică ce lucrări s-au efectuat în acest domeniu la I.C.E.P. şi Petrochim şi la ce rezultate s-a ajuns.

Se arată ce categorii de aditivi sînt necesare în R.P.R., în ce cantităţi, şi se discută cum se poate realiza pe scară industrială obţinerea lor.

G. Iordache, R. Charles, M. Iordache, V. Kalmuţki, L. Deutsch: Unele consideraţii şi realizări în domeniul aditivilor pentru uleiuri lubrifiante

În lucrarea prezentată se sintetizează aspectul lubrifierii în general şi stadiul actual al cercetărilor noastre în domeniul ameliorării lubrifianţilor cu ajutorul aditivilor. Sînt descrise pe scurt principalele clase de aditivi şi substanţele sintetizate de autori în acest domeniu, precum şi rezultatele obţinute.

V. Cerchez, T. Săndulescu, N. Săndulescu: Perioada de schimb a uleiurilor în motoare cu ardere internă

Perioada de schimb a fost studiată în cazul motoarelor Diesel pe tractoare şi în cazul motoarelor cu benzină pe autoturisme şi autocamioane.

Experienţele cu motoare Diesel s-au făcut mai întîi pe banc şi apoi pe 12 tractoare echipate cu motoare D-36 M în încercări controlate, numărîndu-se deci de aproape uzurile, aspectul şi consumul, pentru intervale de schimb al uleiului la 100, 200 şi 300 ore. După aceasta s-au făcut încercări statistice pe aproximativ 800 unităţi la GAS-uri şi GAC-uri.

Rezultatele obţinute în toate aceste experienţe au permis să se mărească perioada de schimb a uleiului pe motoare Diesel D-36 M de la 50 ore la 200 ore.

Uleiul folosit pentru aceste experienţe este un ulei rafinat cu acid, conţinînd un aditiv de tipul alchilofenolic multifuncţional, fabricat în ţară.

În cazul motoarelor cu benzină s-a lucrat pe banc şi teren cu motoare S.R. 100 şi Pobeda M. 20.

S-au făcut încercări controlate, urmărindu-se uzura, aspectul şi consumul cu schimbul de ulei la 2 000, 4 000, 6 000 şi 8 000 km, folosindu-se un ulei solventat fără aditivi.

Comportarea motoarelor în încercări controlate a permis extinderea în experienţe statistice pe 1 000 maşini a schimbului de ulei la 5 000 km echivalenţi.

Mărirea perioadei de schimb atrage după sine economii considerabile de uleiuri datorită consumului mai redus, cît şi scurtarea timpului de oprire necesar efectuării schimbului.

V. Cerchez, M. Ilea, V. Teodorescu, D. Grigoriu: Aspecte din deparafinarea uleiurilor parafinoase romîneşti.

În prima parte a lucrării s-a urmărit aspectul cristalelor de parafină ale uleiurilor obţinute din ţiţeiuri parafinoase individuale, precum şi din amestecuri. S-a lucrat cu uleiuri: uşor, mediu, greu şi rezidual, provenite din următoarele faze de fabricaţie:

— uleiuri distilate;
— uleiuri solventate cu furfurol;
— uleiuri solventate, diluate cu solvent pentru deparafinare.

S-a examinat, de asemenea, efectul diluţiei şi al vitezei de răcire în procesul de deparafinare.

În partea a doua a lucrării s-a urmărit relaţia care există între indicele de viscozitate şi temperatura de congelare a uleiurilor deparafinate, obţinute din uleiuri solventate cu indici de viscozitate diferiţi.

V. Cerchez, A. Vlădeanu: Separarea unor acizi alifatici de acizii ciclici prin complexare cu uree

Separarea acizilor alifatici liniari de acizii ciclici nu este realizată pînă în prezent în mod satisfăcător. Avînd în vedere că formarea aducţiilor cu uree permite să se obţină o separare a lanţurilor normale de cele ramificate şi de cicluri, s-a încercat aplicarea metodei de cristalizare extractivă cu uree pentru separarea acizilor alifatici neramificaţi de cei ciclici. Reacţia a fost aplicată în cazul separării acizilor liniari, conţinuţi în acizii naftenici.

Caracterul cantitativ al metodei de separare prin complexare cu uree a fost verificat mai întîi cu ajutorul unor amestecuri sintetice. După verificarea caracterului cantitativ al metodei s-a lucrat la extracţia acizilor alifatici liniari din acizii naftenici. Această extracţie s-a realizat în laborator în aparatură de sticlă şi apoi într-o instalaţie experimentală metalică.

Randamentele obţinute sînt mai ridicate în vase de sticlă decît în vase de metal, datorită efectului inhibitor al metalului.

T. Filotti: Procese de prelucrare şi chimizare a petrolului.

Se arată importanţa economică a proceselor catalitice în prelucrarea şi chimizarea petrolului şi dezvoltarea acestor procese în ultimii ani în R.P.R. În continuare se prezintă problemele cercetate în Institutul Petrochim şi aportul pe care aceste cercetări

îl vor aduce industriei de prelucrare şi petrochimiei din R.P.R.

În dezvoltarea şi adîncirea viitoare a cercetărilor asupra proceselor catalitice, se prezintă unele dintre problemele care se pun la cercetarea reacţiilor catalitice, a catalizatorilor şi a proceselor catalitice în faza de experimentare în instalaţii experimentale sau semiindustriale.

L. Stoicovici, E. Welther, S. Gavrilă, A. Năstase, T. Filotti: Catalizatori de cracare din pămînturi bentonitice din R.P.R.

S-au investigat bentonite din zăcăminte din R.P.R. (bentonite şi caoline) cu scopul de a obţine catalizatori de cracare şi s-au stabilit condiţiile optime de activare cu acid sulfuric sau acid clorhidric, specifice fiecărui pămînt bentonitic. Activitatea catalitică a fost corelată cu diverse proprietăţi fizice sau chimice atît la probele activate cît şi la cele neactivate.

Activitatea catalitică a celor mai bune bentonite s-a ridicat la peste 80% din cea a unui catalizator sintetic importat.

Se descrie procesul tehnologic de preparare a catalizatorului bentonitic în echipamentul industrial de la uzinele chimico-metalurgice din Baia-Mare.

E. Welther, A. Năstase, T. Băsceanu, T. Filotti: Studiul comparativ al performanţelor unor catalizatori de cracare în instalaţii de laborator cu pat fix şi pat fluidizat de catalizator

Sînt descrise metodele folosite şi rezultatele obţinute la determinarea activităţii catalizatorilor de cracare naturali şi sintetici. Sînt prezentate îmbunătăţirile aduse metodei V.T.U. de determinare a indicelui de activitate cu strat fluidizat staţionar, în scopul obţinerii unei mai bune reproductibilităţi.

T. Filotti, G. Andreescu, E. Constantinescu, V. Bucur: Studii asupra catalizatorilor de platină pentru reformarea benzinelor

Sînt prezentate rezultatele cercetărilor făcute pentru obţinerea catalizatorilor de reformare pe suport de alumină. Se discută diferite metode de preparare a suportului şi condiţiile pentru asigurarea unei selectivităţi ridicate şi unei vieţi corespunzătoare a catalizatorului.

Peste catalizatori cu un suport de alumină corespunzător, s-au obţinut la reformarea unor benzine reprezentative din R.P.R. produse cu cifre octanice (Motor) peste 80, odată cu randamente de peste 90%.

Comportarea benzinelor romîneşti a fost studiată prin reformarea a şapte benzine diferite pe un catalizator de activitate medie.

D. Grigoriu, V. Schorr, M. Ceianu, M. Ilea, M. Conrad: Influenţa condiţiilor de lucru la dezasfaltarea cu propan

Se prezintă un studiu de laborator asupra comportării păcurilor parafinoase din R.P.R., la dezasfaltarea cu propan în diferite condiţii de lucru.

Din studiul efectuat se constată apariţia unui minim de randament în funcţie de raţia de solvent, şi se stabilesc condiţiile optime de lucru pentru dezasfaltarea păcurilor din R.P.R.

V. Schorr, D. Grigoriu, M. Ceianu: Metoda de calcul pentru proiectarea şi verificarea tehnologică a cuptoarelor de reformare termică

Se corelează o serie de metode şi observaţii de literatură şi proprii în vederea obţinerii unei metode unitare de proiectare şi verificare tehnologică a cuptoarelor de reformare termică.

Aplicarea metodei este exemplificată cu datele obţinute pe un cuptor industrial în funcţiune. Se găseşte o concordanţă satisfăcătoare între rezultatele metodei şi valorile experimentale.

A. Platon: Constante de viteză de reacţie la descompunerea termică a unor păcuri parafinoase

Se prezintă valorile constantelor vitezei de reacţie pentru cracarea termică a păcurii parafinoase din ţiţei de India (Naharkatya).

P. Albulescu: Pompe de laborator de construcţie specială utilizate în lucrările de cercetare.

Lucrarea face o prezentare a pompelor de laborator care se folosesc în lucrările de cercetare precum şi a consideraţiilor care duc la alegerea sau construirea diferitelor tipuri de pompe.

II. Secţia „Chimizarea ţiţeiului"

I. Ghejan: Obţinerea ciclohexanului şi valorificarea acestuia prin chimizare

Se arată posibilităţile de obţinere a ciclohexanului în R.P.R. şi căile de chimizare a acestuia.

Se dau informaţii asupra lucrărilor efectuate în Institutul Petrochim în această direcţie şi stadiului la care s-a ajuns.

F. Gothard, I. Minea, C. Grigoraş: Separarea metilciclopentanului din benzină. Cercetări de separare în regim continuu

Analizînd modul de distribuire a hidrocarburilor pe fracţiuni înguste, pe baza datelor fundamentale şi a rezultatelor experimentale obţinute în regim continuu, lucrarea prezintă principiile pe care se bazează o schemă tehnologică de separare a metilciclopentanului pentru izomerizare şi a ciclohexanului rezultat din izomerizare, folosind recircularea unor fracţiuni secundare.

F. Gothard, I. Minea, C. Grigoraş: Separarea componenţilor amestecurilor *n*-hexan şi benzen şi echilibrul lichid-vapori al acestor amestecuri

Lucrarea prezintă rezultatele separărilor realizate într-o coloană de rectificare eficace pe amestecuri de 1—2% benzen şi 98—99% *n*-hexan şi calculul separării din taler în taler în acest domeniu.

I. Ghejan, T. Andrei, F. Petruc, I. Oprescu, G. Şerban: Oxidarea cu aer a ciclohexanului de provenienţă petrochimică în scopul obţinerii amestecului de ciclohexanonă-ciclohexanol.

În lucrare sînt prezentate rezultatele studiului oxidării cu aer a concentratelor ciclohexanice, separate din benzine. Se arată condiţiile în care are loc procesul şi metodele de separare şi analiză a produselor de reacţie.

Ca rezultat al oxidării se obţine un amestec complex de compuşi oxigenaţi care pot fi prelucraţi fie pentru obţinerea ciclohexanonei destinată fibrelor sintetice de tip relon, fie pentru obţinerea acidului adipic necesar la fabricarea plastifianţilor sau a fibrei sintetice de tip nylon.

Experienţele s-au efectuat într-o aparatură metalică obţinîndu-se datele necesare pentru proiectarea unei instalaţii industriale.

T. Petruc, I. Ghejan, V. Costache, E. Oprescu, L. Georgescu, F. Fischler: Obținerea acidului adipic prin oxidarea cu acid azotic a amestecului brut de ciclohexanol și ciclohexanonă rezultat prin oxidarea cu aer a ciclohexanului

Lucrarea conține rezultatele studiului privitor la sinteza acidului adipic, folosind ca materie primă produse de la oxidarea cu aer a ciclohexanului. Pentru stabilirea condițiilor de lucru necesare obținerii unor randamente maxime s-au studiat parametrii de reacție și s-au pus la punct metodele de analiză pentru acizii dicarboxilici. Experiențele s-au efectuat în aparatură de laborator și instalații experimentale, obținîndu-se datele necesare pentru proiectarea unei instalații industriale.

M. Mușoiu, B. Iosub, I. Ghejan, S. Barbul, P. Ciocoiu: Izomerizarea concentratelor metilciclopentanice de provenientă petrochimică cu catalizator complex clorură de aluminiu-hidrocarbură

Prin izomerizarea concentratelor metilciclopentanice din benzină se obține o cantitate suplimentară de ciclohexan, alături de cea existentă ca atare, ceea ce permite ca separarea ciclohexanului din benzină să fie mai economică.

În lucrare se prezintă studiul principalilor parametri care intervin în procesul de izomerizare a metilciclopentanului pe catalizator complex de clorură de aluminiu-hidrocarbură. Experiențele au fost făcute pe o instalație metalică, iar rezultatele obținute permit să se treacă la experimentarea procesului la scara industrială.

T. Messinger: Izopren din izopentan

Lucrarea are un caracter general, introductiv pentru comunicările în legătură cu această problemă. Cercetările de la Institutul Petrochim au avut ca rezultat elaborarea unui proces tehnologic în două faze la fel cu fabricarea butadienei din butan de la Borzești.

Se arată avantajele procedeului în condițiile noastre, asemănările, respectiv, deosebirile față de fabricarea butadienei în special în faza de purificare.

T. Filotti, G. Andreescu, E. Constantinescu: Izomerizarea catalitică a *n*-pentanului.

S-a studiat izomerizarea *n*-pentanului peste catalizator de platină, nichel sau oxid de molibden pe suport de aluminiu, sau alumino-silice. Dintre aceștia cele mai bune conversii și selectivități le-au prezentat catalizatorii de platină care au dat în condițiile optime produse cu un conținut de izopentan de circa 58%, deci aproape de echilibrul termodinamic.

În cazul catalizatorilor de platină s-a stabilit influența parametrilor principali ai procesului.

I. Diaconescu, T. Bălan, C. Niculescu, N. Ceafalan, L. Diaconu, V. Kalinina: Contribuții la prepararea și studiul unor catalizatori de dehidrogenare a hidrocarburilor din seria alifatică

Referatul prezintă date privind prepararea catalizatorilor de dehidrogenarea parafinelor la olefine și a mono-olefinelor la diolefine.

Se prezintă cîteva tipuri de catalizatori și eficacitatea lor comparată cu cele similare din alte țări.

M. Ilisei, P. Ciocoiu, W. Popescu, G. Abdulalim, R. Russu: Coeficienți de activitate în sisteme compuse din hidrocarburi C_5 și diferiți solvenți. Folosirea datelor obținute pentru separări prin distilare extractivă

Au fost determinați coeficienții de activitate ai hidrocarburilor C_5 saturate și nesaturate în furfurol, acetonitril și dimetilformamidă.

Metoda folosită este cea ebuliometrică. Se descrie un aparat ebuliometric original și se arată modul de lucru și rezultatele obținute.

Se prezintă schema realizată a unei instalații experimentale de distilare extractivă și rezultatele obținute la separarea olefinelor și diolefinelor C_5 din amestecul lor cu hidrocarburi saturate.

A. Pop, M. Barbul, C. Beșchea: Stabilirea datelor de echilibru în sistem lichid-vapori pentru separarea prin distilare extractivă a amestecurilor de hidrocarburi din seria C_5 (alcani-alchene, diene) prin cromatografie de repartiție gaz-lichid

Folosind cromatografia de repartiție gaz-lichid, se studiază datele de reținere ale amestecurilor complexe rezultate prin dehidrogenarea izopentanului, față de diferiți solvenți. Din aceste date se calculează volatilitățile relative și coeficienții de activitate ai diferiților componenți în prezența solvenților respectivi. Rezultatele sînt utile pentru proiectarea instalațiilor destinate separării acestor componenți prin distilarea extractivă.

V. Mocearov: Problema obținerii stirenului în R.P.R. Referat de prezentare generală a problemei

Se arată istoricul dezvoltării industriei de stiren la scară mondială. Se dau cifre asupra producției și consumului de stiren. Se arată importanța economică a stirenului. Se indică progresele recente realizate în producția de stiren și perspectivele de dezvoltare a industriei de stiren și liniile de cercetare adoptate în Institutul Petrochim

G. Kalmuțchi, G. Mezincescu, V. Mocearov, G. Moldovan, E. Oprescu-Stîrcu: Prepararea etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu etilenă în prezența de $AlCl_3$

Autorii prezintă rezultatele obținute la alchilarea benzenului cu etilenă de peste 90%, în instalații de tipul coloanelor din oțel bachelitat. Coloanele de alchilare bachelitate au dat rezultate foarte bune atît în instalații de laborator cît și în instalații experimentale. Nu s-a putut pune în evidență nici un fel de fenomen de coroziune la aceste coloane chiar după un an de funcționare.

Autorii constată că utilizarea complexului de catalizator preformat necesită un consum mai mic de catalizator decît utilizarea clorurii de aluminiu praf.

Rezultatele obținute în instalații experimentale au confirmat întrutotul rezultatele obținute în laborator.

G. Kalmuțchi, V. Mocearov, G. Moldovan, E. Oprescu-Stîrcu: Contribuții la studiul catalizatorilor de dehidrogenare a etilbenzenului

Autorii au efectuat un studiu al catalizatorilor de dehidrogenare a etilbenzenului, utilizînd catalizatori pe bază de oxid de zinc, oxid de crom și oxid de fier. Catalizatorii pe bază de oxid de zinc și oxid de fier sînt de tipul catalizatorilor autoregenerativi.

Catalizatorul pe bază de oxid de zinc şi oxid de crom prezintă un ciclu de funcţionare cu regenerări periodice.

Autorii prezintă rezultate comparative obţinute cu aceşti catalizatori lucrînd şi cu viteze volumare mai mari decît cele utilizate în mod obişnuit în uzine.

Studiul comparativ a fost efectuat atît prin prisma activităţii catalizatorului cît şi prin aceea a vieţii lui.

III. Secţia „Lucrări analitice"

A. Pop, M. Barbul, R. Popescu, C. Baciu: Analiza produsului de dehidrogenare a izopentanului prin cromatografia de repartiţie gaz-lichid

S-au studiat diferite lichide de repartiţie (faze staţionare) pe suport inert pentru asigurarea separării componenţilor din amestecurile rezultate prin dehidrogenarea izopentanului.

Se dau datele de reţinere pentru coloanele de *n*-hexadecan pe „Celit" 515 şi furfurol pe acelaşi suport.

Abaterile realizate nu sînt mai mari de circa ± 2% în valoare relativă.

A. Pop, E. Stănciulescu: Analiza produsului de dehidrogenare a etilbenzenului prin spectrofotometrie în infraroşu

Se stabileşte o metodă spectrofotometrică de analiză în infraroşu a amestecurilor de benzen, toluen, etilbenzen şi stiren, în produsele de dehidrogenare a etilbenzenului.

Benzile de absorbţie folosite sînt :

— benzen 675 cm^{-1} ;

— toluen 725 cm^{-1};

— etilbenzen 740 cm^{-1} ;

— stiren 775 cm^{-1}.

Erorile de analiză se situează în jur de ± 1% pentru componenţii cuprinşi între 30—80%. Durata unei analize este de aproximativ 1—1,5 ore.

A. Pop, M. Barbul, C. Beşchea: Analiza produsului de hidrogenare a etilbenzenului prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid

Prin dehidrogenarea etilbenzenului în scopul obţinerii stirenului, rezultă alături de etilbenzen cantităţi importante de stiren şi cantităţi mai mici de toluen şi benzen.

Autorii au elaborat o metodă de analiză a acestor produse folosind cromatografia de repartiţie gaz-lichid. Metoda este rapidă (circa 17 min) încît poate fi utilizată pentru controlul operativ al procesului. De asemenea, precizia metodei este mulţumitoare. Abaterile maxime faţă de valorile reale : ± 0,5%.

A. Pop, L. Frîncu: Determinarea spectrofotometrică în infraroşu a hidrocarburilor aromatice individuale C_6 — C_8 în benzine

Cunoaşterea conţinutului de hidrocarburi aromatice individuale în fracţiunile de benzine pînă la 150°C este importantă, aceste hidrocarburi constituind materia primă pentru numeroase producţii industriale.

Autorii au elaborat o metodă pentru determinarea simultană a acestor hidrocarburi în întreaga fracţiune arătată, folosind un spectrofotometru cu dublu fascicul de radiaţii.

Ca solvent de diluare şi compensaţie s-a folosit aceeaşi fracţiune de benzină din care s-au îndepărtat hidrocarburile aromatice prin adsorbţie.

Durata unei analize, inclusiv calcularea rezultatelor, este cuprinsă între 2—3 ore. Erorile faţă de valorile reale sînt mai mici de ± 1%.

A. Pop, E. Stănciulescu: Determinarea prin spectrofotometrie în infraroşu a ciclohexanului şi ciclohexanonei în produsul de oxidare a ciclohexanului

Prin oxidarea cu aer a ciclohexanului obţinut din benzine, rezultă în general diferiţi produşi de oxidare, dintre care interesanţi sînt : ciclohexanolul şi ciclohexanona.

Determinarea individuală a acestor substanţe constituie obiectul acestei lucrări. Folosind un spectrofotometru cu dublu fascicul de radiaţie, autorii au reuşit să determine cei doi compuşi în produsul de reacţie, cu o precizie suficientă, pentru urmărirea procesului şi într-un timp scurt (circa o oră).

S-a folosit ca solvent de diluare şi compensaţie materia primă (ciclohexan petrochimic).

O. Popescu, L. Ciubotaru: Dozarea simultană a calciului şi a aluminiului din aditivi cu fotometrul de flacără

Sînt studiate şi stabilite condiţiile de lucru care permit dozarea simultană a calciului şi aluminiului cu fotometrul de flacără. Prin aplicarea acestor condiţii de lucru, durata unei analize se scurtează cu minimum 6 ore faţă de metoda fotometrică Cenley-Pinta. Erorile obţinute nu depăşesc domeniul erorilor admisibile ale fotometriei de flacără.

M. Băsceanu, G. Popescu: Dozarea complexometrică a calciului din aditivi şi uleiuri aditivate

Metoda constă în dizolvarea aditivilor şi uleiurilor aditive în toluen şi extragerea calciului cu o cantitate cunoscută, în exces de complexon III.

Pe o cotă parte din stratul apos se dozează direct-indirect calciul prin titrarea excesului de complexon III cu o soluţie titrată de clorură de calciu în prezenţă de murexid ca indicator.

Metoda prezintă avantajul că reduce considerabil timpul de lucru, o analiză completă durînd maximum 90 min.

G. Kalmuţchi, V. Mocearov, G. Moldovan: O metodă rapidă de determinare a produsului alchilat brut, obţinut la alchilarea benzenului cu olefine

Autorii prezintă o metodă rapidă şi simplă pentru controlul fabricaţiei în procesele de alchilare cu olefine.

Metoda se bazează pe determinarea curbei de distilare după STAS 36—50 şi determinarea înclinaţiei acestei curbe care este în funcţie de concentraţia în mono-alchil-benzen şi poli-alchil-benzen. Abaterile metodei nu depăşesc ± 3%.

Durata determinării este de aproximativ 60 min.

G. Popescu, C. Holszky, W. Popescu: Metodă simplă de apreciere comparativă a suprafeţei materialelor poroase prin adsorbţie cu coloranţi

Se descrie o metodă de apreciere comparativă a suprafeţei specifice a materiilor poroase, bazată pe determinarea cantităţii de colorant adsorbit în anumite condiţii de lucru.

METODE DE ANALIZĂ CROMATOGRAFICE ŞI ELECTROCHIMICE

În cursul trimestrului al doilea a. c. a avut loc la Bucureşti, un simpozion cu tema *„Metode de analiză cromatografice şi electrochimice"*.

La lucrările acestui simpozion au participat analişti de la institutele de cercetări ale Academiei R.P.R., institutele de învăţămînt superior, Icechim, Petrochim, Institutul agronomic-Timişoara, Institutul de cercetări oncologice, ICEM, fabrici şi uzine.

În cadrul simpozionului au fost prezentate 12 lucrări, unele cu caracter original sau de contribuţie, făcîndu-se sugestii pentru confecţionarea de aparatură cu mijloace proprii pentru aplicarea — în domenii cît mai variate — a metodelor rapide.

Prezentăm în continuare rezumatele lucrărilor susţinute la simpozion :

Determinări cantitative în cromatografie. Colectiv : dr. A. Dimitriu, I. Pop, Institutul oncologic, Bucureşti.

În vederea îmbunătăţirii condiţiilor de dozare a spoturilor cromatografice, autorii au realizat o aparatură care înlătură parţial inconvenientele metodelor folosite în prezent.

Principiul de funcţionare a aparatului constă în măsurarea intensităţii totale a spotului colorat, urmărit fotoelectric printr-o fantă punctiformă care mătură spotul pe două direcţii perpendiculare, una transversală şi una longitudinală, analiza făcîndu-se în lumină directă reflectată.

Aparatul este constituit dintr-un sistem optic, care asigură transmiterea fasciculului luminos de la sursă la celula fotoelectrică, un sistem de transformare a variaţiei intensităţii luminoase în înregistrare grafică şi un sistem mecanic, pentru deplasarea pe cele două direcţii perpendiculare a hîrtiei cromatografice.

Aparatul poate fi utilizat la toate analizele necesare pentru determinarea variaţiei de intensitate luminoasă, atît prin lumină directă, cît şi prin lumină transmisă.

Consideraţii asupra analizei cromatografice pe hîrtie a amestecurilor de fosfaţi. Cercet. Constanţa Strusievici, Institutul de chimie al Academiei R.P.R., Filiala Cluj.

Se indică pe scurt grupele mai importante de fosfaţi şi metodele clasice de analiză chimică pentru acestea ; se insistă asupra analizei cromatografice pe hîrtie şi, în mod deosebit, asupra celei de ascendenţă unidimensională. Se arată apoi că aplicabilitatea cromatografiei ascendente pentru analiza unui amestec de fosfaţi cu un grad de condensare mai mare are o limită pentru polifosfaţi cu $n = 8$ şi se atrage atenţia asupra aplicabilităţii metodei pentru compuşii suficient de stabili în soluţie pentru a rezista la aciditatea sau alcalinitatea dizolvantului folosit.

Lucrarea conţine date experimentale ; pentru valorile R_f găsite s-a lucrat cu doi dizolvanţi.

Dozarea cromatografică a mercurului din minereuri. Cercet. A. Demetrescu, cercet. Gh. Ursu, cercet. N. Radu, Institutul de cercetări metalurgice, Bucureşti.

Lucrarea prezintă o metodă de separare şi dozare cromatografică a mercurului din minereuri. În condiţiile lucrării, mercurul poate fi dozat semicantitativ prin aprecierea vizuală a spoturilor developate şi relevate cu H_2S, cu o precizie de 20—25% între limitele 5—100 γ Hg aplicat pe spot start şi cantitativ, prin separarea cromatografică şi dozarea colorimetrică între limitele de 1,5—40 γ Hg aplicat pe spot start.

În lucrare se dau datele experimentale şi se discută precizia metodei. Metoda cromatografică se recomandă a fi aplicată în cazurile în care altă metodă chimică nu dă rezultate mulţumitoare.

Separarea şi identificarea, prin metoda cromatografiei pe hîrtie, a unor derivaţi antrachinonici. Cercet. Francisca Iohan şi cercet. Henrieta Roşca, Institutul de cercetări chimice, Bucureşti.

Lucrarea prezintă o metodă simplă şi economică de analiză cromatografică a circa 13 derivaţi antrachinonici, indicîndu-se R_f -ul şi coloraţiile obţinute în cele trei cazuri de relevare.

Se indică substanţele impurificatoare conţinute în unii produşi antrachinonici şi se arată posibilitatea de separare cromatografică a unor produşi antrachinonici prin alte trei metode elaborate (în cazul în care solvenţii indicaţi se găsesc mai uşor iar separarea este satisfăcătoare).

Dozarea acidului glutamic prin cromatografie pe hîrtie. Dr. Ileana Banu şi dr. Georgeta Orghidan, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Bucureşti.

Punerea la punct a unei metode exacte de dozare cantitativă a acidului glutamic, developat cromatografic, prezintă interes dublu : ca metodă de cuantificare a aminoacizilor şi ca metodă de diagnostic clinic în bolile care necesită determinarea activităţii transaminazelor.

Metoda elaborată constă în developarea cromatografică a acidului glutamic sintetizat în sistemele incubate pentru determinarea activităţii transaminazice prin cromatografie ascendentă în amestec fenol-apă, transformarea aminoacidului separat într-un complex de cadmiu, eluarea cu metanol a complexului format şi dozarea lui spectrofotometrică.

Metoda permite dozarea unor cantităţi de acid glutamic separat din sistemele incubate pentru determinarea activităţii transaminazice cuprinse între 0,1 şi 0,3 μ *M* cu eroare $\pm$ 2% pentru probele paralele irigate şi developate concomitent.

Titrarea amperometrică. Conf. L. Kékedy, asist. F. Mánok, Facultatea de chimie, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj.

După prezentarea unei clasificări a titrărilor electrometrice, se expune metoda amperometrică, ca tehnică de lucru şi ca posibilitate de aplicare în laboratoarele din industrie. Această metodă rapidă are o largă aplicabilitate în domeniul chimiei organice şi anorganice, folosind ca aparatură polarografele tip 301 (mai vechi), la care se pot adapta vasul de titrare şi electrozii.

Studii asupra unei metode de dozare polarografică a fierului. Chim. Mariana Şerban, ICEM, Bucureşti.

În lucrare se prezintă o metodă de dozare polarografică a fierului care permite efectuarea anlizelor în serie, indiferent de conţinutul procentual al elementului dozat. Un electrolit indiferent este acidul sulfosalicilic în mediu amoniacal. S-au studiat condiţiile analitice de lucru şi, în special, influenţa variaţiei de temperatură la înscrierea curbelor polarografice. Metoda are cea mai mare precizie cînd se polarografiază între 0,003 şi 0,008 g Fe. Această metodă este rapidă şi economică.

Aparat de electroliză cu electrozi vibratori. Conf. ing. Gh. Facsko, ing. I. Rădoi, Institutul politehnic, Timişoara.

Se expun avantajele electrolizei cu electrozi vibratori, aparatura şi modul de lucru ; această metodă, aplicată în domeniul analitic, scurtează mult timpul operaţiilor, putîndu-se lucra la intensităţi ridicate. În continuare, s-au descris cîteva dozări cu noua metodă electrogravimetrică care au fost experimentate de autori, cu rezultate bune. Unele dintre acestea au fost : dozarea cuprului din mediu de acid sulfuric, dozarea bismutului din medu de acid azotic, dozarea plumbului sub formă de PbO_2.

Lucrarea constituie un aport însemnat al tehnicii în sprijinul muncii de analiză din laboratoare.

Analiza coulometrică. Conf. L. Kékedy, asist. I. Mathé. Universitatea Babeş-Bolyai, Facultatea de chimie, Cluj.

Referatul indică un procedeu modern, pentru sincronizarea dezvoltării sistemelor automatizate de producţie cu metodele de analiză. Analiza coulometrică, folosind instalaţii de măsurat cantitatea de electricitate necesară unui proces de oxidare sau de reducere, permite analiza cantităţilor mici de substanţă şi corespunde cerinţelor moderne de automatizare.

Dozările coulometrice pot înlocui substanţele-etalon folosite în volumetrie, iar precizia metodei este comparabilă cu a metodelor clasice de analiză.

Analiza gazelor de cracare prin cromatografie gaz-lichid. Dr. A. Pop, chim. I. Munteanu, Institutul Petrochim, Ploieşti.

În vederea analizării gazelor de cracare, se foloseşte o coloană cromatografică cu umplutură. Ca suport se foloseşte silicagelul, iar ca lichid de repartiţie, ulei de parafină medicinal. În condiţiile descrise, se separă bine toţi componenţii fracţiunii C_3-C_4 şi reziduul C_5.

Rezultatele obţinute pe diferite amestecuri de control sînt bune, astfel încît metoda poate fi utilizată cu succes atît la controlul gazelor de cracare, cît şi la analiza produselor de dehidrogenare a butanului, prezentînd precizia necesară şi suficientă rapiditate de execuţie.

Analiza produsului de dehidrogenare a etilbenzenului prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid. Dr. A. Pop, chim. C. Beşchea, Institutul Petrochim, Ploieşti.

Lucrarea prezintă o metodă de analiză cromatografică a amestecurilor de benzen, toluen, etilbenzen şi stiren, care apar în produsele de dehidrogenare a etilbenzenului. S-a folosit ca umplutură a coloanei cromatografice „Celit 545" impregnat cu ulei greu. Aparatura folosită a fost un cromatograf cu detecţie radiologică.

Metoda elaborată permite efectuarea analizei într-un timp scurt şi cu o precizie bună, permiţînd aplicarea ei la controlul procesului de dehidrogenare a etilbenzenului.

Aspecte din utilizarea cromatografiei de repartiţie la separarea aminoacizilor din hidrolizatul proteidic al furajelor şi a substanţei azotate din humus. Prof. dr. P. L. Mureşan, asist. Gh. Czeisler, Institutul agronomic, Timişoara.

Lucrarea prezintă rezultatele unor cercetări efectuate în scopul identificării unor aminoacizi din furaje şi din humus.

Prin aplicarea metodei cromatografice de repartiţie unidimensionale ascendente şi descendente la probele de fînuri, s-au putut realiza diferenţieri cu privire la absenţa sau prezenţa aminoacizilor, indispensabile într-o nutriţie raţională a animalelor.

La probele de sol s-a putut determina schimbarea componenţei proteidelor pe măsură ce solurile se degradează de la cernoziom spre podzol.

*

Toate comunicările şi referatele au fost urmate de discuţii interesante. Acest simpozion a permis un schimb de experienţă între analiştii care lucrează în diferite domenii ale cercetării şi industriei.

Lucrările expuse au prezentat tipuri de aparatură, realizabile cu mijloace proprii, şi metode rapide de analiză, care vor putea fi aplicate în controlul analitic al producţiei, contribuind astfel la îmbunătăţirea calitativă a produselor fabricate în ţara noastră.

SCURTAREA TERMENULUI DE DARE ÎN FUNCŢIUNE

Pe şantierul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti sînt antrenaţi în întrecerea socialistă peste 1 300 de muncitori şi aproape 70 de maiştri, ingineri şi tehnicieni.

Folosind metode înaintate de lucru, montorii de pe acest şantier au terminat în ultimul timp lucrările la obiectivele : alchilare benzen, pregătire şarje, purificarea fracţiunii butan-butilenă, acetilenă precum şi la depozitele intermediare şi secţia gaze inerte şi aer comprimat. S-au evidenţiat în mod deosebit echipele conduse de Alexandru Străilescu, Ion C. Petre, Traian Onofrei şi alţii.

CADRE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Mai mult de 400 de operatori chimişti au sosit de curînd la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice de la Oneşti, la Combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Roznov şi la Uzina de anvelope de la Popeşti-Leordeni, pentru a lucra la aceste importante unităţi ale industriei chimice. Ei sînt absolvenţi ai şcolilor profesionale, tehnice şi tehnice de maiştri care aparţin Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei.

Cele 19 şcoli din această reţea de învăţămînt au fost absolvite anul acesta de peste 2 300 muncitori şi tehnicieni care vor lucra în diferite specialităţi.

Pentru noul an de învăţămînt se construieşte la Oneşti un mare complex şcolar petrochimic.

R. Vasiliev, E. Şişman, M. Mangu : **Dozarea vanilinei în mediu neapos**

Vanilina este un produs oficializat de Farmacopeea romînă, ediţia a VII-a, precum şi de alte farmacopei. Este interesant de reţinut că numai farmacopeile romînă, maghiară şi daneză prevăd dozarea acestei substanţe, folosind o tehnică alcalimetrică la indicator timolftaleină. În literatura de specialitate există indicaţii asupra folosirii ca indicator a fenolftaleinei în locul timolftaleinei. De asemenea, sînt cunoscute diferite variante gravimetrice, bazate pe precipitarea vanilinei, fie cu *m*-nitrofenilhidrazidă, fie sub formă de hidrazone cu *p*-bromfenilhidrazină sau 2,4-dinitro-fenilhidrazină. Mai sînt descrise metode fizice, cum ar fi determinarea refractometrică din amestecurile cu zahăr, după separarea prealabilă a vanilinei prin extracţie, precum şi metode fizico-chimice, ca cele colorimetrice, spectrofotometrice, polarografice etc.

Dozarea alcalimetrică a vanilinei (în mediu apos) prezintă dificultăţi la stabilirea sfîrşitului titrării, din cauza virajului lung al indicatorilor folosiţi, influenţînd apreciabil precizia determinărilor, ceea ce a condus la obiecţii întemeiate din partea unor cercetători.

Pe baza acestor considerente şi ţinînd seama că titrările în medii neapoase au deschis posibilitatea determinării cu uşurinţă a numeroase substanţe organice, cercetările au fost orientate spre stabilirea unei metode de dozare corespunzătoare, în vederea introducerii acesteia în viitoarea ediţie a Farmacopeei R.P.R. Întrucît vanilina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehidă) conţine în molecula ei o funcţie fenolică liberă şi se comportă ca un acid slab, ca mediu de titrare au fost folosiţi dizolvanţii neapoşi. În literatura de specialitate, există date asupra dozării potenţiometrice a unor compuşi fenolici în mediu neapos (J. Allan şi E. Geddes, Journ. of Pharm. and Pharmacologie nr. 7, 1957, p. 990), din care rezultă că se obţin rezultate potenţiometrice bune dacă se foloseşte ca mediu de titrare dimetilformamida, electrozi de platină + calomel, iar ca reactiv de titrare o soluţie de hidroxid de tetrabutilamoniu în alcool metilic.

În experimentările efectuate a fost folosită ca reactiv de titrare o soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu în amestec de benzen + metanol — frecvent utilizată şi uşor accesibilă — iar pentru stabilirea condiţiilor metodei a fost titrată vanilina în diferite medii bazice, folosind diferiţi indicatori sub control potenţiometric. Pentru verificările potenţiometrice, electrozii calomel + platină au fost cei mai indicaţi şi pentru condiţiile noastre de lucru.

Cercetările au confirmat că, pentru dozarea vanilinei cu rezultate bune, se poate folosi ca mediu de titrare dimetilformamidă, iar ca indicator, albastrul de timol. Din curba de titrare potenţiometrică (fig. 1) rezultă că în dimetilformamidă se obţine, în jurul punctului de echivalenţă, un salt de potenţial brusc şi apreciabil, iar virajul indicatorului se produce în jurul incrimentului maxim de potenţial.

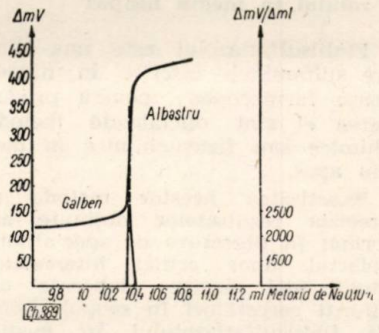


Fig. 1. Curba de titrare potenţiometrică a vanilinei în dimetilformamidă.

Partea experimentală

Reactivii necesari :

— Soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu : se dizolvă în mici porţiuni aproximativ 2,5 g sodiu metalic în 130 ml metanol şi se completează cu benzen la 100 ml. Normalitatea soluţiei se stabileşte pe acid succinic. Soluţia se păstrează ferită de bioxid de carbon.

— Soluţia indicator albastru de timol 0,5%, în alcool metilic.

— Dimetilformamidă.

Se cîntăresc la balanţa analitică 0,25—0,30 g vanilină, se aduc într-un flacon de titrare şi se dizolvă în aproximativ 30 ml dimetilformamidă, neutralizată în prealabil cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu la 10 picături indicator albastru de timol şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu, pînă la virajul indicatorului de la galben la albastru.

1 ml soluţie 0,10 *n* de metoxid de sodiu = 0,01521 g vanilină.

Pentru controlul potenţiometric, se aduce substanţa într-o cuvă potenţiometrică şi se procedează aşa cum s-a arătat anterior. Rezultatele dozărilor în dimetilformamidă obţinute la indicator (vizual), fără control potenţiometric, sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită în g, %	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,3133	99,83	+ 0,11
2	0,2899	99,56	— 0,16
3	0,3154	99,66	— 0,06
4	0,3204	99,56	— 0,16
5	0,2855	99,46	— 0,26
6	0,3104	99,66	— 0,06
7	0,2716	99,67	— 0,05
8	0,2280	99,44	— 0,28
9	0,3051	99,98	+ 0,26
10	0,2246	99,86	+ 0,14
11	0,2409	99,99	+ 0,27
12	0,1987	99,95	+ 0,21

$M = 99{,}72\%$, $S_M = \pm 0{,}05$; $S = \pm 0{,}19$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 99{,}92 \pm 0{,}12$.

Din cercetările efectuate s-a constatat că influenţa CO_2 din atmosferă nu modifică apreciabil rezultatele dozării, iar prezenţa zahărului nu împiedică dozarea vanilinei prin tehnica stabilită.

Această metodă pentru dozarea vanilinei este exactă, simplă şi rapidă şi poate înlocui pe aceea oficializată în actuala ediţie a Farmacopeei R.P.R.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice

C. Vasilescu, A. Spineanu : **Acidul dibromantranilic, reactiv pentru dozarea gravimetrică a plumbului**

Acidul dibromantranilic, un derivat al acidului antranilic, prezintă, ca şi acesta, proprietatea de a forma complecşi interni cu metalele bivalente, compuşi cristalini caracterizaţi printr-o foarte redusă solubilitate în apă.

Proprietăţile compuşilor formaţi din acidul dibromantranilic şi elementele bivalente — formă cristalină, solubilitate foarte redusă în apă, greutate moleculară mare, deci factor de transformare mic — au determinat utilizarea acidului dibromantranilic ca reactiv de precipitare cantitativă pentru elementele bivalente (nota I şi II care conţin metode de dozare gravimetrică a zincului şi cadmiului cu acid dibromantranilic).

În lucrarea de faţă se prezintă rezultate obţinute în urma determinării cantitative a Pb cu 3 5-dibromantranilat de sodiu. Metoda de dozare gravimetrică a plumbului cu acest reactiv constă în precipitarea la cald a ionului Pb^{2+}, dintr-o soluţie neutră sau slab al-

calină cu o soluție 3% de dibromantranilat de sodiu. filtrarea precipitatului după răcire pe creuzet filtrant și uscarea la etuvă.

Modul de lucru

La soluția neutră sau slab alcalină, care conține ionul de Pb^{2+}, încălzită pînă aproape de fierbere, se adaugă, în porțiuni mici sub continuă agitare, soluție 3% de dibromantranilat de sodiu pînă la apariția unei opalescențe, care prin agitare trece într-un precipitat galben cristalin. Precipitarea continuă în acest mod pînă cînd prima picătură de reactiv nu mai formează nici o opalescență, după care se adaugă un mic exces de reactiv.

Precipitatul se lasă să se răcească, apoi se filtrează pe un creuzet cu masă filtrantă A_2 sau A_3. Se spală precipitatul cu soluție de reactiv 0,5% și, la sfîrșit, de cîteva ori cu puțină apă. Se usucă la 105—110°C la etuvă și se cîntărește, ca atare, dibromantranilat de plumb. Factorul de transformare a plumbului din dibromantranilatul de plumb este 0,26067.

Observații

Precipitarea la cald duce la formarea unui precipitat cristalin, care prezintă avantaje la spălare și uscare. Precipitatul de dibromantranilat de plumb se poate obține și la rece, dar în aceste condiții nu mai este cristalin, fapt care îngreuiază operațiile și include reactiv care nu se îndepărtează total prin spălare.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor.

Tabela 1

Nr. crt	Sol. Pb $(NO_3)_2$, ml	Pb calculat, g	$Pb(C_7H_4O_2NBr_2)_2$ cîntărit, g	Pb găsit, g	Diferența Pb, g
1	3	0,0311	0,1195	0,0311	—
2	4,5	0,0466	0,1792	0,0467	+0,0001
3	5	0,0518	0,1985	0,0517	—0,0001
4	5,5	0,0570	0,2188	0,0570	—
5	6,5	0,0674	0,2582	0,0673	—0,0001
6	7,5	0,0777	0,2975	0,0775	—0,0002
7	8,5	0,0881	0,3372	0,0879	—0,0002
8	9	0,0933	0,3575	0,0932	—0,0001
9	10	0,1036	0,3975	0,1036	—
10	10,5	0,1088	0,4184	0,1090	+0,0002
11	11	0,1140	0,4374	0,1140	—

Titrul soluției de $Pb(NO_3)_2$ = = 0,010366 g Pb/ml.

Din datele cuprinse în tabelă se observă că metoda dă rezultate bune, cuprinse în limitele erorilor experimentale.

Erorile fiind mici, metoda va putea fi folosită cu succes în laboratoare, întrucît pentru plumb nu există prea multe metode de dozare gravimetrică simple și avantajoase.

Obținerea reactivului, așa cum am mai arătat și în notele anterioare (care se găsesc sub tipar la Analele Universității „C. I. Parhon"), se face printr-o bromurare a acidului antranilic în acid acetic glacial. O dată obținut, dibromantranilatul de sodiu este stabil.

Soluția de dibromantranilat de sodiu 3% se face prin dizolvarea acidului dibromantranilic — suspensie apoasă — în NaOH *n*, pînă la *p*H ≅ 6.

R. Vasiliev, M. Mangu, E. Șișman: **Dozarea ftalilsulfatiazolului în mediu neapos**

Ftalilsulfatiazolul este una dintre sulfamidele înscrise în numeroase farmacopee; pentru producerea ei sînt oficializate metode chimice sau fizico-chimice în mediu apos.

Exactitatea acestor metode și precizia rezultatelor obținute au format în literatura de specialitate obiectul unor critici întemeiate. Studii mai recente elaborate de diferiți cercetători în scopul dozării ftalilsulfatiazolului în mediu neapos au dus la elaborarea unor metode în care se folosește ca reactiv de titrare o soluție de metoxid de sodiu, iar ca mediu de titrare piridină, la indicator fenolftaleină (Vaček-Kračmar) sau albastru de timol (Tajica și colaboratorii); se mai folosește ca mediu de titrare dimetilformamida, la indicator albastru de timol (Fritz și colaboratorii, Dziuba și colaboratorii).

Din cele arătate rezultă că pentru același mediu de titrare se folosesc doi indicatori diferiți — fenolftaleina și albastrul de timol; iar pentru mediile piridină și dimetilformamidă este folosit același indicator — albastrul de timol.

Deoarece cu tot materialul experimental acumulat în ultimul timp în acest domeniu lipsesc unele date care să permită aprecierea acestor metode, a fost efectuată verificarea potențiometrică a curbelor de titrare, cu o concomitentă urmărire a virajului indicatorului. Această tehnică a fost folosită cu rezultate bune și în alte lucrări, pentru stabilirea metodei celei mai corespunzătoare din punct de vedere analitic.

Partea experimentală

Reactivii necesari:

— Soluție 0,1 *n* de metoxid de sodiu: se dizolvă, introducînd în porțiuni mici, aproximativ 2,5 g sodiu metalic în 150 ml alcool metilic și se completează cu benzen la 1 000 ml. Se agită puternic. Soluția se păstrează ferită de CO_2. Normalitatea soluției se stabilește pe acid succinic.

— Soluție indicator fenolftaleină 0,5% în alcool metilic.

— Soluție indicator albastru de timol 0,5% în alcool metilic.

— Piridină; dimetilformamidă.

Dozarea ftalilsulfatiazolului în piridină. Se cîntăresc la balanța analitică 0,30—0,35 g ftalilsulfatiazol, se dizolvă într-o cuvă potențiometrică cu aproximativ 50 ml piridină neutralizată în prealabil cu soluție 0,1 *n* de metoxid de sodiu, la 10 picături indicator albastru de timol (sau fenolftaleină), se introduc electrozii potențiometrului (platină + calomel) și se titrează cu soluție de metoxid de sodiu, stabilind potențiometric sfîrșitul titrării și urmărind concomitent virajul indicatorului (echivalent = = 0,02017).

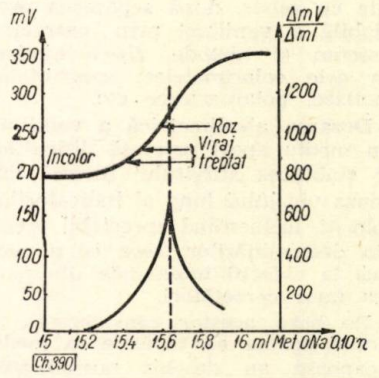


Fig. 1. Titrare în piridină la indicator fenolftaleină.

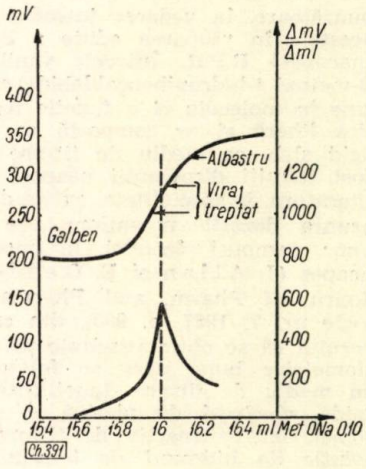


Fig. 2. Titrare în piridină la indicator albastru de timol.

Rezultatele obținute sînt redate în figurile 1 și 2.

Dozarea ftalilsulfatiazolului în dimetilformamidă Se procedează analog cazului folosirii piridinei ca

mediu de titrare, cu deosebirea că sînt suficienți 30 ml dimetilformamidă și 5—6 picături de indicator albastru de timol (echivalent = 0,02017).

Rezultatele obținute sînt redate în figura 3.

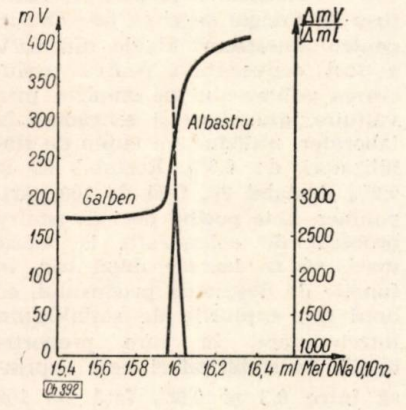


Fig. 3. Titrare în dimetilformamidă la indicator albastru de timol.

În timpul determinărilor au fost luate precauții pentru a evita influența CO_2. Experimentările au arătat că, din punct de vedere practic, CO_2 nu influențează sensibil rezultatele determinărilor în dimetilformamidă.

Interpretarea rezultatelor

Din rezultatele obținute la dozarea ftalilsulfatiazolului în mediu de piridină se desprind următoarele:

— folosind ca indicator fenolftaleina (fig. 1), virajul indicatorului începe înaintea incrimentului maxim de potențial, este lung și în trepte, ceea ce conduce la abateri apreciabile;

— folosind ca indicator albastrul de timol (fig. 2), virajul indicatorului începe în apropierea incrimentului maxim de potențial, dar se produce în trepte și în acest caz se obțin rezultate care depind de diferiți factori obiectivi. Cu toate acestea, prin această metodă se obțin rezultate satisfăcătoare după o oarecare perioadă de deprindere;

— din rezultatele obținute la dozarea ftalilsulfatiazolului în mediu de dimetilformamidă reiese că virajul indicatorului coincide cu încrimentul maxim de potențial al curbei de titrare și este brusc.

Comparînd curbele de titrare obținute în mediu de piridină și cele obținute în dimetilformamidă (fig. 1, 2, 3) se observă că în mediu de dimetilformamidă căderea de potențial în jurul punctului de echivalență este mai bruscă decît în mediu de piridină. Aceasta explică virajul brusc al indicatorului, care se obține în mediu de dimetilformamidă. Cu toată bazicitatea apreciabilă a piridinei, acest fenomen se datorește faptului că constanta dielectrică a piridinei este cu mult mai mică decît a dimetilformamidei.

Rezultatele obținute la dozarea ftalilsulfatiazolului în mediu de dimetilformamidă la indicator albastru de timol, fără control potențiometric, sînt înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Dozarea ftalilsulfatiazolului în dimetilformamidă

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită în g (anh.), %	Eroarea față de M, %
1	0,3455	99,78	— 0,08
2	0,3459	99,98	+ 0,12
3	0,3413	100,00	+ 0,14
4	0,3316	99,84	— 0,02
5	0,3461	99,93	+ 0,07
6	0.3470	99,67	— 0,19
7	0,3239	99,76	— 0,10
8	0,3254	100,00	+ 0,14
9	0,3196	99,67	— 0,19
10	0,3426	99,96	+ 0,10

$M = 99,86\%$; $S_M = \pm 0,04$; $S = \pm 0,13$; $\alpha = 0,95$; $t_\alpha = 2,23$; $A = 99,86 \pm 0,09$.

Pe lîngă cele constatate, este necesar să adăugăm că piridina este mai greu de suportat în timpul titrărilor decît dimetilformamida; dimetilformamida poate fi folosită direct, fără o prealabilă purificare, spre deosebire de piridină, care necesită a fi distilată, întrucît uneori conține pînă la 3 moli apă.

Avantajele pe care le prezintă metoda de dozare a ftalilsulfatiazolului în mediu de dimetilformamidă față de celelalte metode justifică oficializarea ei în viitoarea ediție a farmacopeei R.P.R.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentului și cercetări farmaceutice

R. Socolovschi: **Asupra dozării titanului cu ajutorul acidului cromotropic**

Acidul cromotropic (acid 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfonic) formează cu ionul Ti^{4+}, în soluții acide pînă la *p*H 3,5, un complex intens colorat în roșu. Prin creșterea *p*H-ului soluției se formează un complex colorat în galben, cu stabilitate mai mare față de fluoruri. *p*H-ul optim pentru formarea complexului roșu este 2,5. Curba de absorbție a luminii pentru soluția complexului de titan la *p*H 2,5 prezintă un maxim în intervalul 450—500 mμ. Sensibilitatea reacției este de 0,001 mg Ti în 50 ml soluție, deci este de 10 ori mai mare decît aceea a complexului de titan cu apa oxigenată. Totodată, acidul cromotropic formează complecși colorați și cu fierul trivalent, cromul hexavalent și vanadiul pentavalent. Anihilarea influenței dăunătoare a acestor elemente se realizează prin reducere cu amalgam de zinc, sau prin complexarea fierului cu acid fosforic. Aceste metode sînt considerate de A. K. Babko și A. T. Pilipenko* ca imperfecte, ceea ce explică utilizarea cu totul redusă a acestei metode. Se știe că fierul trivalent, cromul hexavalent și vanadiul pentavalent pot fi reduse la forme inferioare de valență cu ajutorul acidului ascorbic. Reducerea are loc la rece, la *p*H-ul de lucru și este foarte rapidă. Autooxidarea acidului ascorbic în soluții acide este foarte mică, la *p*H 4—7 autooxidarea are un caracter reversibil: acid ascorbic $\rightleftharpoons$ acid dehidroascorbic; în mediu alcalin transformarea este ireversibilă rezultînd acid dicetogluconic sau acid treonic și oxalic**. Folosind acidul ascorbic, alături de acidul cromotropic, reacția devine cu totul specifică pentru titan. Această constatare a determinat elaborarea unor noi metode de dozare a titanului din oțeluri și aliaje de aluminiu. Un alt avantaj al metodei constă în posibilitatea dozării titanului în prezența vanadiului, fapt care nu poate fi realizat, fără separare, prin metoda formării de compuși peroxidici.

Modul de lucru

I. Reactivi:

- HNO_3, H_2SO_4, HCl chimic puri;
- acid cromotropic 5%, proaspăt preparat;
- acid ascorbic 2%, proaspăt preparat;
- tampon acid acetic-acetat de sodiu (soluții n : 1:1);
- NaOH 25%.

II. Soluția etalon se prepară prin dizolvarea a 0,1668 g TiO_2 chimic pur într-un amestec de H_2SO_4 și HF. După dizolvarea TiO_2 la cald, se elimină HF prin evaporări repetate. După răcire, soluția adusă la balon cotat de 1 l va avea 5% H_2SO_4 liber; 1 ml soluție conține 0,1 mg Ti.

III. Stabilirea curbei de etalonare. În cinci pahare se introduc 1—5 ml soluție etalon; apoi succesiv cîte 5 ml acid ascorbic, 5 ml acid cromotropic, 20 ml apă, 10 ml solutie tampon, apoi NaOH pînă la *p*H 2,5 (electrod de sticlă). Conținutul paharelor se aduce cantitativ în baloane cotate de 100 ml și se completează cu apă la semn. Se agită bine și se colori-

* Analiza colorimetrică, I.D.T., vol. II, p. 273.

** E. G. Ball, Chem. Zbl., I, 1937, p. 1381.

metrează. Soluția martor conține aceleași proporții de reactivi. Lucrînd la fotometrul Pulfrich cu filtrul S47 (480 mμ)și cuva de 1 cm, au fost obținute următoarele valori ale extincției : 0,20 ; 0,40 ; 0,60 ; 0,80 ; 1,01. Soluția din primul balon (0,1 mg Ti/100 ml) a fost fotometrată și în cuvele de 1, 2 și 5 cm obținîndu-se succesiv următoarele valori ale extincției : 0,20 ; 0,40 ; 1,01. Din aceste date se vede că curba densitate optică — mg Ti satisface legea Lambert-Beer.

IV. Dozarea Ti din oțeluri : 0,2 g material se dizolvă la cald în 10 ml H_2SO_4 (1 : 3) ; se adaugă 1 ml HNO_3 și se evaporă pînă la apariția vaporilor albi. Acest mod de dizolvare este indicat în lucrarea lui G. A. Pancenko și M. V. Raieţki*. Dizolvarea se poate face și în amestec de HCl și HNO_3. După dizolvare, soluția diluată la 25 ml cu apă se filtrează și se spală cu H_2SO_4 5% fierbinte. Filtratul se prinde într-un balon cotat de 100 ml. Filtrul se pune într-un creuzet de platină, se arde, se umectează cu cîteva picături de H_2SO_4 concentrat și 1 ml HF. Se evaporă totul la uscare, se calcinează, apoi se topește cu pirosulfat de potasiu. Topitura se reia cu H_2SO_4 5% și se aduce peste soluția din balonul cotat, aducînd la semn cu H_2SO_4 5%. Se agită. Din balonul cotat se trec într-un pahar 25 ml, în cazul unui continut în Ti de 0,1—1%, și 10 ml, în cazul oțelurilor cu peste 1% Ti. În continuare, se procedează ca la punctul *III*. Solutiile pentru curba etalon vor contine obligatoriu aceleași elemente de aliere. Dacă, însă, se renunță la topirea reziduului insolubil cu pirosulfat, se obțin rezultate mai mici. Metoda dă rezultate concordante cu acelea obținute prin metoda colorimetrică cu cupferon. Astfel, analizînd oțeluri inoxidabile (Cr 18—20% ; Ni 9—10%) prin metoda cu cupferon s-au obținut 0,31 ; 0,67 ; 0 80% Ti. Prin metoda de mai sus s-au obținut : 0,30 ; 0,68 ; 0,80% Ti.

V. Dozarea Ti din aliajele de aluminiu : 0,2 g aliaj se dizolvă în 20 ml HCl (1,19), se adaugă cinci picături HNO_3 (1,4), se fierbe, se răcește și se aduce la balon cotat de 100 ml ; 25 ml soluție se introduc într-un pahar și se procedează ca la punctul *III*. Analiza unor aliaje Al-Mg-Si a dat următoarele valori : 0,18 ; 0,30, 0,12 ; 0,27% Ti. Prin precipitarea hidroxidului de titan în prezența de complexon III și calcinare au rezultat următoarele valori pentru titan : 0,172 ; 0,311 ; 0,126 ; 0,268.

* Jurn. priklad. himii, *8*, 1935, p. 718.

D. Cornilescu, T. Wexler: **Sinergisme de stabilizatori pentru CPV, fabricate în R.P.R.** Nota I. Amestecuri de săpunuri metalice Pb-Ca

În cercetările efectuate s-a urmărit sinergismul unor săpunuri sintetice, obținute pe cale petrochimică*, conținînd cationii Pb^{2+} și calciu bivalent Ca^{2+} în amestecurile de clorură de polivinil, polimer de emulsie și suspensie.

Săpunurile respective, de tip monobazic, conțin acizi grași cu catenă C_{10} ... C_{20} sau peste C_{20} și sînt fabricate în R.P.R., sub denumirea de Rostabil 82 și Rostabil 20. S-a urmărit comportarea în sinergism față de :

— clorura de polivinil, care nu conține fier (provenit din aparatură), uscată la temperaturi joase — deci care a suferit un tratament termic mai puțin avansat — avînd o stabilitate termică inițială de circa 50 min, notată în amestecurile respective Rovinil E ;

— clorura de polivinil-polimer de emulsie cu un conținut ridicat de fier, uscată la o temperatură mai ridicată, cu o stabilitate termică inițială de circa 30 min, notată în amestecurile respective Rovinil ET ;

— un polimer de suspensie Rovinil S.

Greutatea moleculară — exprimată în valoare *K* pentru toate tipurile experimentate — a fost de $K = 62$.

În tabelele care urmează sînt redate rezultatele obținute pe amestecuri, în care s-a variat proporția de stabilizatori. Amestecurile s-au preparat pe utilaje de prelucrare normală și au fost vălțuite la 160°C, urmărindu-se timpul de prindere în foaie, aspectul și comportarea la extrudere. Au fost examinate numai amestecuri rigide pentru a se evita influența plastifianților asupra stabilității. S-a notat în tabele comportarea la vălțuire cu semnul +, pentru o prindere rapidă în foaie, și cu semnul —, pentru o durată mare ; notația / reprezintă o comportare dificilă din punctul de vedere al aderenței mărite pe valț și formarea unei suprafețe încrețite. Aceleași notații s-au utilizat și în cazul comportării la extrudere, cu observația că — în acest caz — notația — reprezintă o extrudere dificilă din punctul de vedere al stabilității termice în timpul procesului și al ușurinței de tragere de țevi.

Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute s-a stabilit :

1. Din punctul de vedere al stabilității termice (metoda decelării dezvoltării acidului clorhidric cu roșu de Congo), prezența fierului reduce valorile cu circa 28% începînd de la o proporție de 5% stabilizatori față de polimer și rămîn indiferente pînă la o proporție de circa 3—4%.

2. O stabilitate termică (metoda roșu de Congo) de circa 60—70 min pentru amestecuri rigide din CPV a fost convenabilă pentru prelucrarea polimerului de emulsie, prin vălțuire, granulare și extrudere în laborator, utilizînd un cuplu de stabilizatori de 0,3% Rostabil 82 și 0,2% Rostabil 20, față de 100 părți polimer. Este posibil deci ca pentru procesul de calandrare, la viteze mari, să se lucreze după caz, în funcție de destinația produsului, cu unul din cuplurile de stabilizatori întrebuințate, în care proporția totală de stabilizatori este cuprinsă între 0,3 și 0,6% față de 100 părți polimer. Trebuie avut însă în vedere faptul că proporția redusă de stabilizatori, sub o anumită limită (exemplu sub 0,3% și chiar în jur de 0,3%), produce o stare de revenire elastică a materialului, care se prezintă ușor încrețit, precum și o lipire rapidă de suprafețele calde ale utilajelor cu care vin în contact.

3. Pentru polimerul de suspensie, proporția de 2—3% stabilizatori față de polimer, utilizată în cuplu, a condus la cele mai bune rezultate. Utilizarea cuplurilor în proporție sub 2% poate fi efectuată cu mari precauții pe utilaje cu viteze mari de prelucrare și numai în scopuri speciale, cînd produsul trebuie să fie de mare puritate, adică la o valoare redusă a extracției sărurilor rezultate din reacția dintre acidul clorhidric și stabilizatori.

Utilizarea unei proportii de circa 2—3% stabilizatori singulari deranjează procesul de vălțuire, respectiv calandrarea. Sistemul de stabilizare cu un singur stabilizator, și anume cu calciu, nu a dat rezultate pozitive. Sistemul de stabilizare cu plumb singular și în cuplu pentru valori de 2—3% față de polimer a dat rezultate numai pe varianta de prelucrare industrială : granulare pe utilaje tip Ko-BUSS extrudere.

4. Stabilizarea termică excesivă a amestecurilor nu este adecvată din punctul de vedere al prelucrării, care se efectuează foarte greu, iar din punctul de vedere al stabilității pentru regimul termic de exploatare nu este necesară, deoarece temperatura maximă de regim este sub 90°C, temperatură la care reacțiile de degajare a acidului clorhidric practic nu intervin.

* Fabricația acestor stabilizatori face obiectul unei cereri de brevet înregistrată la O.S.I.

Tabela 1

Numărul amestecurilor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Rovinil ET	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Rostabil 82	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
Rostabil 20	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
Parafină	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Conținut în plumb	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9
Conținut în calciu	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
Stabilitate termică la 180°C, min	60	65	65	65	64	65	65	68	63	66	70	68	70	75	82	100	80	90	100	105	90	100	120	125
Comportare la vălțuire	/	/	+	+	/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Comportare la extrudere	—	—	—	—	—	/	/	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Extrudere pronunțată. Materialul nu se poate trage în țevi		

Tabela 2

Numărul amestecurilor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Rovinil E	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Rostabil 82	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
Rostabil 20	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
Parafină	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	15	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Conținut în plumb	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9
Conținut în calciu	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
Stabilitate termică la 180°C, min	68	70	70	70	69	68	65	68	66	66	72	68	65	75	82	100	80	90	100	105	90	100	120	125
Comportare la vălțuire	/	/	+	+	/	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Comportare la extrudere	—	—	—	—	—	/	/	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tabela 3

Numărul amestecurilor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Rovinil S	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Rostabil 82	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
Rostabil 20	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	0,1	0,2	0,3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
Parafină	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Conținut în plumb	0,03	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,3	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9
Conținut în calciu	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,02	0,04	0,06	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6	0	0,2	0,4	0,6
Stabilitate termică la 180°C, min	10	25	30	30	10	25	30	32	25	30	32	42	33	42	60	60	90	90	80	80	80	120	110	125
Comportare la vălțuire	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Comportare la extrudere	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	+	—	—	—

În dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

OBȚINEREA APEI GRELE A intrat în funcțiune o instalație pentru obținerea apei grele, cu un consum de 2—3 kWh/g D_2O, față de 120—150 kWh, cît necesită metoda electrolitică. Această economie de curent a fost realizată prin combinarea metodei electrolitice cu distilarea fracționată a hidrogenului lichefiat și a distilării fracționate a apei îmbogățite în apă grea.

Într-o instalație de electroliză, care servește la obținerea hidrogenului din apă pentru sinteza amoniacului, se obține, prin conducerea adecvată a procesului tehnologic, apa cu un conținut de 0,1% apă grea. Acest concentrat se electrolizează pentru disocierea completă a D_2O în oxigen, hidrogen și deuteriu. Amestecul de hidrogen și deuteriu se lichefiază la —250°C. La această temperatură, întreaga cantitate de deuteriu este prezentă sub formă de deuterid de hidrogen, HD. Prin rectificare se obține un HD de o concentrație de 60%, care se arde într-un arzător cu oxigen ; rezultă apă cu un conținut de 30% D_2O. Prin distilarea fracționată sub vid la ~ 60°C se obține apa grea, avînd o puritate de 99,8%.

Coloana de rectificare a hidrogenului pentru obținerea concentratului cu 60% HD este de tip Kuhn și constă dintr-o serie de tuburi verticale, legate în paralel. Lichefierea hidrogenului se realizează prin comprimare la 14 ata, într-un compresor în trei etaje și prin răcire cu ajutorul unei serii de schimbătoare de căldură, urmat fiecare de o turbină de expansiune de 100 000 rot/min. 012—1—047

PURIFICAREA HIDROGENULUI A fost pusă la punct o nouă metodă simplă, industrială, care poate fi utilizată atît la purificarea, cît și la separarea hidrogenului, folosind un aliaj format din argint și paladiu. Acest aliaj are o stabilitate dimensională remarcabilă la temperatură ridicată și nu se deteriorează în atmosferă de hidrogen la încălzire și răcire alternativă, spre deosebire de elementele de difuziune obișnuite de paladiu, folosite în industrie.

Prin folosirea noului aliaj au fost construite celule de difuziune de laborator, semiindustrial și industrial, relativ ieftine, care au o suprafață maximă față de spațiul ocupat, o suprafață destul de subțire și totuși rezistentă la diferențe de presiune. O suprafață maximă a fost obținută prin folosirea tuburilor subțiri din aliaj, așezate concentric unul în altul.

Cu ajutorul acestei instalații se poate obține și hidrogen ultrapur, necesar pentru prelucrarea metalelor sau pentru uzul industriei chimice sau nucleare. 012—1—048

PURIFICAREA ZIRCONIULUI Problema principală a rafinării zirconiului este eliminarea hafniului, care are o secțiune mare de captare a neutronilor termici și care este prezent în toate minereurile de zirconiu în cantități de 0,5—3%. Se admite un conținut de cel mult 0,01% Hf în Zr folosit ca material de construcție pentru reactoare nucleare termice. Principiul metodei este : biclorura de zirconiu reduce selectiv tetraclorura de zirconiu la triclorură, care, spre deosebire de tetraclorura de zirconiu și tetraclorura de hafniu, nu este volatilă. Triclorura de zirconiu se obține prin sublimarea tetraclorurii de hafniu nereacționate din amestec.

Triclorura de zirconiu obținută se disproporționează prin încălzire la 420—550°C în biclorură de zirconiu și tetraclorură de zirconiu :

$$2\,ZrCl_3 \longrightarrow ZrCl_2 + ZrCl_4$$

Biclorura de zirconiu este recirculată, iar tetraclorura de zirconiu este folosită la obținerea zirconiului pur. Prin repetarea de mai multe ori a operațiilor de reducere și disproporționare se obține o tetraclorură de zirconiu suficient de pură pentru obținerea zirconiului cu un conținut de sub 0,01% Hf. 012—1—049

Agrochimie

O NOUĂ CLASĂ DE FUNGICIDE Ditiolonii substituiți sînt foarte eficace contra unui număr mare de ciuperci care trăiesc în sol sau pe plante. Ditiolonii sînt compuși heterociclici, care conțin doi atomi de sulf adiacenți într-un pentaciclu.

Produsul cel mai eficace dintre cele încercate este 5-clor-4-fenil-1,2-ditiol-3-ona. Aceasta se obține din materii prime și intermediare, ieftine ca sulful, clorul și cumenul.

Noul produs are o toxicitate redusă față de mamifere și poate fi folosit și ca fumigant. 012—6—018

ÎMBUNĂTĂȚIREA SOLULUI CU AJUTORUL ALGINATULUI DE SODIU Alginatul de sodiu este un polielectrolit macromolecular care se obține din alge marine. El poate fi folosit la stabilizarea și îmbunătățirea solului, fiind ieftin și foarte eficace. Prin adăugare de cantități mici de alginat de sodiu la soluri argiloase, acestea capătă o structură granuloasă care persistă și la udare cu cantități mari de apă. Pe de altă parte, solurile nisipoase devin cultivabile și prin faptul că alginatul de sodiu acționează ca liant și ca agent de reținere a apei și a umidității. Solul nisipos, astfel condiționat, rămîne granulos și în cazul ploilor abundente.

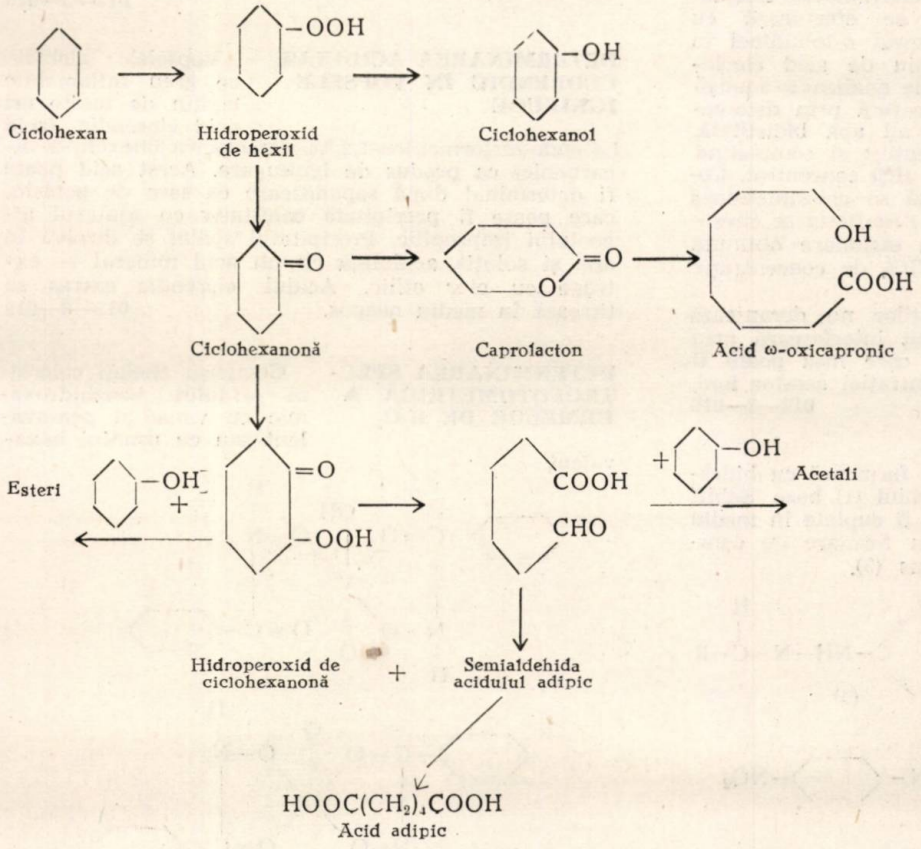
Cu toate că alginatul de sodiu nu este un îngrășămînt, el are un efect foarte favorabil asupra creșterii plantelor, prin crearea condițiilor optime de reținere a apei, prin formarea unei structuri afînate a solului și prin reținerea ionilor metalici ca polielectrolit. Alginatul de sodiu nu schimbă *p*H-ul solului. 012—6—019

Chimie organică

OBȚINEREA ACIZILOR ω-HALOGENAȚI Acizii alifatici ω-halogenați pot fi obținuți prin intermediul radicalilor liberi, formați prin reducerea hidroperoxizilor compușilor hidroxi-cicloalchilici, în prezența compușilor halogenați. Reacția are loc în faza lichidă, la adăugarea unei soluții apoase de sulfat feros (care servește ca agent de reducere) la o soluție metanolică de hidroperoxid și compus halogenat. În loc de compuși halogenați se pot folosi și direct halogeni (Cl, Br). Drept compuși halogenați s-au întrebuințat tetraclorura de carbon, triclorbrom-metan etc. Drept hidroxi-hidroperoxizi au servit hidroperoxid de 1-hidroxi-ciclohexil și hidroperoxid de 1-hidroxiciclopentil. S-au obținut, de exemplu, următorii acizi ω-halogenați : $ClOH_2(CH_2)_4COOH$; $Cl_3C(CH_2)_5COOH$; $HOOC(C_2)_{10}COOH$; $BrCH_2(CH_2)_4COOH$ etc.

012—2—031

OBȚINEREA CICLOHEXANONEI PRIN OXIDAREA CICLOHEXANULUI CU AER Prin oxidarea ciclohexanului cu aer se formează, ca prim produs de reacție, hidroperoxid de ciclohexil. Acesta se descompune, prin factori termici și catalitici, conform schemei :



După cum se poate vedea, produsele principale ale reacției de oxidare sînt ciclohexanona, ciclohexanolul, acidul adipic și esterii acestora, pe lîngă acizi inferiori mono- și bibazici și cantități mici de oxid și bioxid de carbon. Este evident că există posibilități variate pentru reacții secundare care trebuie evitate pe cît posibil. În acest scop se oxidează ciclohexanul într-un reactor cu funcționare continuă și se elimină cît mai repede produsele de oxidare din zona de reacție. Gradul de conversie optim este între 5 și 10%. Se obține un randament de 65% ciclohexanonă și ciclohexanol.

Prima fază a procesului tehnologic constă în hidrogenarea catalitică a benzenului la presiune înaltă. Ciclohexanul obținut se oxidează cu aer, fără catalizatori, la 35 at. Amestecul de reacție se spală direct în vasul de reacție, cu apă, apoi cu o soluție de hidroxid de sodiu într-un turn de spălare, unde și ciclohexanul este eliminat prin distilare. Reziduul este format din ciclohexanonă și din ciclohexanol, care se separă prin distilare. Ciclohexanolul se transformă prin dehidrogenare catalitică (folosind un catalizator de zinc-fier sau sulfură de zinc) în ciclohexanonă. Din apele de spălare se obțin, de asemenea, prin distilare ciclohexanol și ciclohexanonă, iar după eliminarea acestora și a apei rezultă amestecul de produse secundare, denumit ulei X, care este supus oxidării cu acid azotic. Se obține acid adipic și un amestec de acizi bibazici inferiori, care poate fi valorificat prin esterificare cu alcooli grași C_9-C_{10}, ca plastifiant pentru clorura de polivinil.

Metoda descrisă este rentabilă și poate concura cu celelalte metode de obținere a ciclohexanonei, respectiv a caprolactamei, care întrebuințează fenolul ca materie primă. 012—2—032

OBȚINEREA HIDROCARBURILOR CLORURATE Hidrocarburile inferioare, în special metanul și etilena, pot fi transformate după o metodă nouă în tetraclorură de carbon și în percloretilenă. Principiul metodei este că se lucrează în două faze, folosind în prima fază un exces de clor, care în a doua fază reacționează cu o cantitate echivalentă de hidrocarbură.

O instalație existentă lucrează după cum urmează : clorul și 70—95% din cantitatea stoechiometrică de hidrocarbură se amestecă într-un vas răcit, eventual cu un adaos de produs finit (hidrocarbură clorurată) obținut într-o operație anterioară. Amestecul intră printr-o duză într-o cameră de reacție, unde reacționează, la 600—700°C, prin aprindere. De aici, după răcire cu un răcitor, amestecul de reacție intră într-o a doua cameră de reacție, unde reacționează cu adaosul de hidrocarbură, la 500—650°C. Prin această metodă s-a obținut din metan un amestec format din 77% CCl_4, 20% percloretilenă, 1,5% hexaclorbutadienă, 1% hexaclorbenzen și 0,5% hexacloretan, iar prin prelucrarea similară a etilenei, 85% percloretilenă, 8% tetraclorură de carbon, 4,5% hexaclorbutadienă, 2% hexacloretan și 0,5% hexaclorbenzen.

În loc de metan sau etilenă se poate folosi și un amestec de hidrocarburi. 012—2—033

OBȚINEREA CLOROFILEI Prin folosirea oscilațiilor sonice s-a putut obține din alge verzi — care rezistă la extracția cu dizolvanți obișnuiți — clorofila *a*, cu randamente foarte bune.

Se întrebuinţează un oscilator sonic de 9 kV, cu care suspensia acetonică a algelor este sonorizată timp de 3—6 s. Algele astfel tratate se pun apoi în contact cu soluţia de extracţie constînd din acetonă şi dimetilanilină, la 4°C, timp de 2—4 ore, după care este centrifugată. Se obţin randamente mărite cu 11—30% faţă de extracţia obişnuită cu dizolvanţi.

Această metodă poate fi folosită şi la determinarea rapidă a fitoplanctonilor din oceane sau la măsurarea reacţiilor fotosintetice primare. 012—2—034

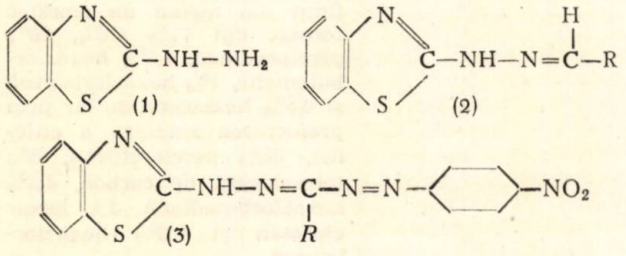
Chimie analitică

IDENTIFICAREA DETERGENŢILOR ANIONICI CU CONŢINUT DE SULF Detergenţii anionici, esterii acidului sulfuric sau acizii sulfonici pot fi identificaţi după o metodă nouă, prin transformarea lor în sărurile trifenil-tetrazolului. Acestea se extrag cu dibrometan şi se supun reducerii cu hidrosulfit de sodiu, în vederea formării formazanului, colorat în roşu. Reducerea are loc după ce trifenil-tetrazolul a fost pus în libertate, cu clorura de trimetil-cetil-amoniu. Se formează o coloraţie roşie care se măsoară. După această metodă se pot identifica detergenţi în cantităţi de 1 : $1{,}5.10^{-6}$ părţi. 012—3—015

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A URMELOR DE CLORAT Determinarea cloratului se efectuează cu ajutorul o-toluidinei în mediu de acid clorhidric concentrat. La 4 ml soluţie de analizat se adaugă 1 ml soluţie de o-toluidină (preparată prin dizolvarea a 0,4 g o-toluidină în 700 ml apă bidistilată, adăugînd apoi 250 ml HCl concentrat şi completînd cu apă (la 1 000 ml) şi apoi 5 ml HCl concentrat. Coloraţia galbenă care se formează se colorimetrează în 5—30 min la 448 sau 490 m μ. Rezultatul se citeşte prin comparaţie cu o curbă de etalonare obţinută cu ajutorul unor soluţii de $NaClO_3$ de concentraţie cunoscută.

Prezenţa clorurilor şi a nitraţilor nu deranjează reacţia. Ionii de fier şi de azotit interferează prin formarea unei colorаţii galbene care însă poate fi scăzută după determinarea concentraţiei acestor ioni. 012—3—016

IDENTIFICAREA ALDEHIDELOR Aldehidele formează cu hidrazino-benztiazolul (1) baze Schiff (2), care pot fi cuplate în mediu alcalin cu compuşi diazoici, prin formare de combinaţii colorate în albastru intens (3).



În mod practic, o picătură a probei de analizat se adaugă la o picătură dintr-o soluţie de 1% hidrazino-benztiazol în acid clorhidric 1,3 molar. După formarea bazei Schiff (timp de 2 min) se adaugă o picătură de borfluorură de nitrobenzoldiazoniu 1% şi după două minute, două picături de hidroxid de tetrametil-amoniu. În sfîrşit, se adaugă o picătură de acetonă. În prezenţa aldehidelor se observă o coloraţie albastră sau verde. 012—3—017

IDENTIFICAREA PREZENŢEI RAZELOR ULTRAVIOLETE Identificarea razelor ultraviolete poate fi efectuată cu ajutorul unei hîrtii impregnate cu o amină aromatică, care serveşte drept component de diazotare, cu o altă amină aromatică, drept component de cuplare, şi cu un azotat al unui metal alcalin.

În prezenţa razelor ultraviolete, azotatul se transformă în azotit:

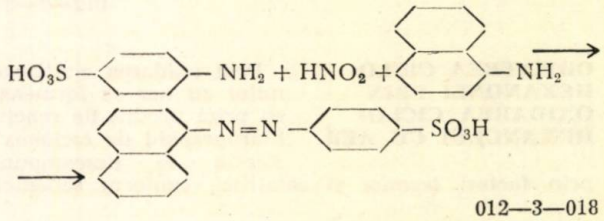
$$2KNO_3 \xrightarrow{UV} 2KNO_2 + O_2,$$

care diazotează componentul de diazotare, iar compusul diazotat se cuplează cu cealaltă amină, prin formarea unui colorant azoic.

În mod practic se impregnează o hîrtie de filtru cu o soluţie saturată de KNO_3-$NaNO_3$ şi apoi, după uscare, din nou cu o soluţie de 2% acid sulfanilic şi 1% α-naftil-amină în acid acetic.

La iradiere cu o sursă luminoasă, care conţine raze ultraviolete, hîrtia se colorează în roz pînă la roşu închis.

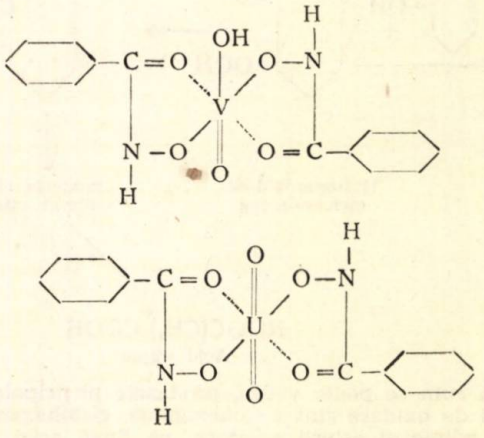
Reacţia are loc după schema:



012—3—018

DETERMINAREA ACIDULUI CLORENDIC ÎN VOPSELE IGNIFUGE Vopselele alchidice greu inflamabile conţin de multe ori acid clorendic (acid 1,4-endo-diclormetilen-1,2,3,4-tetraclor-ciclohexen -2- dicarbonic) ca produs de ignifugare. Acest acid poate fi determinat după saponificare ca sare de potasiu, care poate fi precipitată cantitativ cu ajutorul alcoolului izopropilic. Precipitatul spălat se dizolvă în apă şi soluţia acidulată cu un acid mineral se extrage cu eter etilic. Acidul clorendic extras se titrează în mediu neapos. 012—3—019

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A URMELOR DE H_2O_2 Compuşii chelaţi coloraţi ai acidului benzhidroxamic cu vanadiul pentavalent şi



sînt descompuşi de apă oxigenată prin formare de complecşi metalici peroxidaţi. Descompunerea se manifestă prin decolorarea soluţiei, această decolorare fiind direct proporţională cu cantitatea prezentă de H_2O_2; ea poate fi urmărită, respectiv măsurată cu ajutorul fotometrului.

Conform comunicatului Direcției Centrale de Statistică de pe lîngă Consiliul de Miniștri al Uniunii Sovietice, în primii doi ani și jumătate ai planului septenal, s-au realizat succese deosebite în domeniul extracției de țiței și gaze, în industria de materiale plastice și în industria de fire artificiale și sintetice.

Valoarea producției primilor doi ani și jumătate ai septenalului a fost cu 15 miliarde de ruble mai mare decît la începutul său, reprezentînd aproape producția planului cincinal 1951—1955.

Industria chimică a Uniunii Sovietice și-a mărit producția în primul semestru al anului 1961 cu 15% față de aceeași perioadă a anului trecut. În tabela care urmează se dau principalele date asupra producției petrolifere și chimice din semestrul I al acestui an.

Produsul	Semestrul I/1961	Creșterea față de sem. I/1960, %
Țiței, mil. t	79,7	+13
Gaz metan, mil. m^3	28,8	+28
Îngrășăminte chimice, mil. t	7,6	+12
Acid sulfuric, mil. t	2,8	+ 5
Fire și fibre cimice, mii t	121	+22
Hîrtie, mii t	1 258	+ 6
Ciment, mil. t	24,3	+12

În primul semestru al anului 1961 s-au extras peste 9,1 milioane t țiței și cu 6,4 miliarde m^3 gaz metan mai mult față de aceeași perioadă a anului 1960.

*

Rezervele de gaz metan ale Uniunii Sovietice au fost apreciate de specialiștii sovietici la 60 000 miliarde m^3. Producția de gaz metan a înregistrat o creștere deosebit de rapidă în ultimii ani, astfel :

1950 6,2 mrd. m^3
1960 47,2 mrd. m^3
1961 63,2 mrd. m^3 (plan).

În perioada 1954—1960 procentul mediu de creștere al producției a reprezentat 28,8%.

Cele mai importante zăcăminte se găsesc în Uzbekistan, în partea de răsărit a Ucrainei și în regiunea Krasnodar. În ultimul timp au fost descoperite noi zăcăminte mari, în deșertul Kara-Kum și în Siberia.

Odată cu creșterea producției gazului metan, s-a dezvoltat considerabil și rețeaua de transport. De la 6 000 km conducte existente în anul 1950, rețeaua de transport a crescut pînă la 22 000 km în anul 1960.

În minele din Uniunea Sovietică se folosesc pentru diferite scopuri cantități din ce în ce mai mari de materiale plastice.

De curînd s-au realizat pentru o serie de mine din Ucraina vagonete pentru transportul minereurilor, aproape integral din materiale plastice. În scurt timp se vor folosi stîlpi de susținere și conducte confecționate, de asemenea, din materiale plastice.

*

În Uniunea Sovietică se prevede construirea unei instalații pentru fabricarea dimetilol-etilen-ureei. Instalația va avea o capacitate de 12 000 t pe an dimetilol-etilen-uree, sub formă de soluție apoasă de 50%.

Dimetilol-etilen-ureea se folosește în prezent pe scară tot mai largă pentru mărirea rezistenței la șifonare a țesăturilor de bumbac și de viscoză. Dintre produsele sintetizate pînă astăzi în acest scop dimetilol-etilen-ureea dă cele mai bune rezultate.

*

Pentru a se asigura o protecție eficientă a culturilor agricole împotriva dăunătorilor, se va construi în Uniunea Sovietică o nouă instalație de fabricare a acidului monoclorfenoxiacetic. Instalația cu o capacitate de 4 200 t/an va lucra după cele mai noi procedee tehnologice existente în acest domeniu.

*

La uzina petrochimică din localitatea Kirov se produce un nou tip de alchilbenzensulfonat sub denumirea de „azoliat". Obținerea acestui produs a fost pusă la punct de către Institutul de cercetări al Academiei de Științe din Azerbaidjan. Produsul „azoliat" se întrebuințează ca agent de flotație în instalațiile de îmbogățirea minereurilor de plumb și zinc.

*

Odată cu dezvoltarea industriei chimice crește și exportul de chimicale al Uniunii Sovietice. Astfel în cadrul acordului încheiat pe anul 1961 între U.R.S.S. și Finlanda se prevede ca Uniunea Sovietică să exporte 15 000 t sulf, 14 000 t sodă calcinată, 9 000 t ulei de creozot, 500 t toluen, 150 000 t concentrat de apatită, 800 t glicerină, 700 t metanol, 2 500 t azotat de amoniu și altele.

*

În anul 1960 producția metalelor neferoase din U.R.S.S. a înregistrat noi succese. În cele ce urmează se prezintă producția din 1960 a unor metale :

aluminiu	900 000 t
cupru	560 000 t
zinc	450 000 t
plumb	320 000 t
nichel	80 000 t
magneziu	20 000 t

METALURGIA NEFEROASĂ — RAMURĂ IMPORTANTĂ A ECONOMIEI UNIUNII SOVIETICE

Ing. E. Pelmuș

Obiectivele planului septenal de dezvoltare a economiei naționale a U.R.S.S. pe anii 1959—1965 sînt traduse în viață de către poporul sovietic, care îndeplinește și depășește sarcinile prevăzute de cifrele de control ale septenalului. Aceste cifre indică dezvoltarea în ritm rapid a tuturor ramurilor industriale, și în special a celor aparținînd industriei grele.

Una dintre principalele ramuri ale industriei grele — care are un rol important în dezvoltarea întregii economii naționale a U.R.S.S. — este metalurgia neferoasă. În prezent, este de neconceput dezvoltarea

oricărei ramuri a industriei, transportului sau agriculturii fără folosirea în proporţii însemnate a metalelor neferoase. Industria energiei electrice, industria constructoare de maşini, ca şi celelalte ramuri economice vor consuma cantităţi enorme de aluminiu, cupru, plumb, zinc sau staniu.

Pe lîngă metalele neferoase de bază, în ultimii ani au devenit din ce în ce mai necesare o serie de metale neferoase socotite rare. Folosirea metalelor rare stă la baza progresului unor ramuri tehnice mai noi, însă de o deosebită importanţă, printre care: electronica bazată pe semiconductoare, aviaţia supersonică, tehnica rachetelor, folosirea energiei atomice în scopuri paşnice. În toate aceste domenii, Uniunea Sovietică a obţinut rezultate strălucite care, între altele, au stat la baza cuceririi cosmosului.

Faptul că în prezent U.R.S.S. ocupă un loc de frunte în ceea ce priveşte producţia mondială de metale neferoase reprezintă una dintre însemnatele realizări ale puterii sovietice.

*

Cifrele de control ale dezvoltării economiei naţionale a Uniunii Sovietice în anii 1959—1965 adoptate de cel de-al XXI-lea Congres al P.C.U.S. prevăd creşterea importantă a producţiei metalelor neferoase. Volumul global al acestei producţii va fi, la sfîrşitul septenalului, de peste două ori mai mare decît cel al anului 1958, creşterea medie anuală fiind de 10—11%.

Producţia diverselor meatle neferoase va creşte în ritm diferit, în funcţie de utilizarea lor în economia naţională. Creşterea cea mai importantă este prevăzută pentru producţia aluminiului, care va fi, în anul 1965, de 2,8—3 ori mai mare decît cea a anului 1958. Producţia de cupru rafinat va creşte, în acelaşi interval, de 1,9 ori. Creşteri importante sînt prevăzute pentru producţia nichelului, magneziului, titanului, precum şi a unor elemente mai rare, ca germaniul, siliciul şi altele.

Comparativ cu cei şapte ani anteriori (1952—1958), în decursul septenalului creşterea medie anuală a producţiei aluminiului, cuprului şi nichelului se va tripla, cea a magneziului va creşte de nouă ori, iar cea a titanului de 14 ori.

Principalele ramuri ale metalurgiei neferoase se vor dezvolta, în decursul septenalului, într-un ritm superior ritmului de dezvoltare a economiei naţionale în ansamblu. Aceasta este o dovadă a creşterii importanţei metalelor neferoase în economia naţională a U.R.S.S.

După cum rezultă din cifrele de control, rolul cel mai de seamă va reveni, în general, metalelor uşoare, din rîndul cărora se va detaşa, prin importanţă, aluminiul. Creşterea rapidă a producţiei acestui metal în U.R.S.S. reflectă în primul rînd larga sa răspîndire în cele mai diferite domenii: electrotehnică, construcţii de maşini, aviaţie, construcţii navale, telecomunicaţii, construcţii industriale şi civile şi altele.

Atenţia deosebită acordată acestui metal se datoreşte, totodată, faptului că aluminiul va aduce importante economii ţării, dovedindu-se — în multe cazuri — un bun înlocuitor al celorlalte metale de bază. Astfel, în electrotehnică o tonă de aluminiu înlocuieşte circa 2 t cupru, iar în industria cablurilor o tonă de aluminiu înlocuieşte 4 t de plumb. În timp ce minereurile de cupru, plumb, zinc sau staniu trebuie extrase prin lucrări miniere subterane iar conţinutul de metale al acestor minereuri este scăzut, aluminiul este obţinut din materii prime ale căror zăcăminte se găsesc de obicei la suprafaţă şi care conţin proporţii mari din acest metal. Se obţin, astfel, importante economii la investiţii şi la costurile de producţie. La începutul septenalului, preţul de cost pe tona de metal era mai redus în cazul aluminiului cu 10% decît în cazul cuprului, cu 35% decît în al plumbului şi de 20 ori decît în al staniului.

Înlocuind oţelul în construcţia automobilelor şi vagoanelor de cale ferată, aluminiul — de trei ori mai uşor — aduce însemnate economii de combustibil.

În decursul septenalului, creşterea rapidă a producţiei de aluminiu va fi obţinută atît prin amplificarea şi intensificarea producţiei la instalaţiile existente, cît, mai ales, prin construirea de uzine noi. Acestea vor fi amplasate în special în regiunile răsăritene ale U.R.S.S., care dispun din abundenţă atît de materia primă cît şi de resursele energetice necesare.

Astfel, vor putea fi valorificate zăcămintele bogate de bauxită din Siberia apuseană şi Kazanstan, uriaşele zăcăminte de nefeline din ţinutul Krasnoiarsk, din regiunea Irkutsk şi din R.S.S.A. Buriata ca şi cantităţile nelimitate de şisturi bogate în alumină din regiunile Irkutsk şi Citinsk şi din R.S.S.A. Buriată.

Cele mai puternice hidrocentrale din lume — de la Bratsk şi Krasnoiarsk — ca şi numeroase termocentrale bazate pe folosirea cărbunelui ieftin vor furniza cantităţi enorme de energie pentru extracţia aluminiului în noile uzine.

Printre uzinele aflate în construcţie se află cea de la Pavlodar (nord-estul Kazahstanului), care la intrarea în funcţiune în anul 1963 va fi cea mai mare uzină de aluminiu din lume. În construcţie se află şi combinatul de la Krasnoiarsk, ca şi uzina de la Atcinsk, unde vor fi valorificate complex imensele rezerve locale de nefeline.

Pînă la sfîrşitul septenalului, Siberia şi Kazahstanul vor deveni principalele zone producătoare de aluminiu, ceea ce va reduce greutatea specifică a părţi europene a U.R.S.S. şi a Uralului în această privinţă.

Industria extractivă a cuprului se va dezvolta, astfel încît producţia acestui metal va ajunge în anul 1965 aproape dublă faţă de cea a anului 1958. Această creştere rapidă este legată în primul rînd de dublarea producţiei de energie electrică (la peste 500 miliarde kWh) şi de unificarea sistemelor energetice — obiective a căror realizare va necesita cantităţi uriaşe de cupru pentru utilaj electric şi cabluri. Un alt obiectiv al septenalului — electrificarea a 20 mii km de cale ferată — va necesita circa 200 mii t laminate de cupru.

Creşterea producţiei acestui metal implică în primul rînd lărgirea considerabilă a bazei de materii prime. Acest obiectiv va fi realizat mai ales prin mărirea instalaţiilor miniere existente şi prin terminarea celor începute. Primele vor da 59%, iar celelalte 28% din volumul extracţiei miniere a cuprului. Numai restul de 13% va trebui obţinut prin construirea de combinate noi pentru extragerea şi prepararea minereurilor. Acestea vor fi realizate în Kazahstan, în sudul Uralului, în Uzbekistan şi în Caucaz (ţinutul Stavropol).

Extracţia minereului de cupru va creşte în septenal cu circa 70% la exploatările miniere de suprafaţă şi cu circa 20% la minele subterane.

Creşterea producţiei cuprului în uzinele extractive va fi obţinută mai ales prin mărirea continuă a instalaţiilor existente. Printre acestea se află în primul rînd puternicele centre ale Kazahstanului — uzina de la Balhaş şi combinatul Djezkazgan.

Un nou centru se creează în Asia centrală prin construirea combinatului minier şi metalurgic de la Almalîk (Uzbekistan).

Producţia plumbului va fi, în anul 1965, de circa 1,4—1,5 ori mai mare decît cea a anului 1958. Ritmul mai lent al creşterii producţiei de plumb se datoreşte tendinţei de înlocuire treptată a acestui metal cu materiale plastice, aluminiu şi nichel în diverse ramuri care îl foloseau aproape exclusiv. Printre acestea se află în primul rînd industria cablurilor şi cea a acumulatoarelor.

Această tendinţă influenţează şi ritmul de creştere a producţiei zincului, întrucît cele două metale se găsesc de obicei împreună, în concentrate polimetalice plumbo-zincoase. Totuşi, deoarece pentru extracţia zincului se va mai folosi şi o altă resursă de materii prime, şi anume minereurile cupro-zincoase ale Uralului, producţia zincului va creşte ceva mai mult decît a plumbului, urmînd ca în 1965 să fie de 1,6 ori mai mare decît în 1958.

Creşterea producţiei acestor două metale se va realiza prin extinderea uzinelor existente, prin perfecţionarea proceselor tehnologice, prin mecanizarea şi automatizarea complexă a proceselor, astfel încît nivelul indicat să fie atins fără investiţii mari.

Principalul centru producător de plumb şi zinc al Uniunii Sovietice este Kazahstanul. Greutatea sa specifică în acest domeniu va spori considerabil prin construirea instalaţiilor miniere de la Karagailin şi prin mărirea capacităţilor de producţie ale combinatului de zinc şi plumb de la Ust-Kamenogorsk şi ale uzinei de plumb de la Cimkent. Uzine noi pentru extracţia acestor metale se construiesc şi în R.S.S. Uzbecă şi în Siberia.

★

Încă din primii ani ai septenalului, traducerea în viaţă a sarcinilor de dezvoltare a metalurgiei neferoase a înregistrat succese însemnate. Planurile pe anii 1959 şi 1960 au fost îndeplinite înainte de termen, depăşindu-se cifrele de control la producţia cuprului, plumbului, zincului, nichelului şi celorlalte metale.

Un rol important în îndeplinirea şi depăşirea planului în primii doi ani ai septenalului l-au avut Plenarele C.C. al P.C.U.S. din iunie 1959 şi iulie 1960, care au indicat, între altele, programul concret de măsuri pentru accelerarea progresului tehnic. În 1959 şi 1960 au fost introduse şi însuşite mii de măsuri tehnice noi, care au dus la sporirea capacităţilor de producţie a metalelor neferoase.

În domeniul extracţiei miniere, progresul tehnic va urmări dezvoltarea lucrărilor miniere de suprafaţă. Prin acest fel de lucrări se va obţine, la sfîrşitul septenalului, 65% din întreaga extracţie minieră. La această proporţie se va ajunge prin creşterea de 2,8 ori a capacităţii exploatărilor miniere de acest tip. Obţinerea acestui obiectiv necesită introducerea celor mai moderne utilaje de mare capacitate, printre care: excavatoare cu capacitatea cupei pînă la 8 m^3, utilaje puternice pentru foraj rotativ, locomotive electrice de 100—150 t, vagoane autodescărcătoare cu capacitatea 90—120 t etc.

În domeniul preparării miniere, o serie de măsuri noi au dus la îmbunătăţirea şi intensificarea proceselor de flotaţie. Au fost introduşi reactivi noi, cu eficacitate mai mare (la Djezkazgan, Pecenganichel etc.), a fost introdusă flotaţia colectiv-selectivă în trepte (Zîrianovsk, Berezovsk etc.), precum şi alte măsuri care au sporit producţia şi conţinutul util al concentratelor metalifere. În acest domeniu s-au realizat, datorită măsurilor luate, economii de 10,5 milioane ruble în 1959 şi de 16 milioane ruble în 1960.

În instalaţiile metalurgice au fost introduse o serie de procedee şi utilaje noi, procedîndu-se totodată la îmbunătăţirea celor existente.

Procedeul prăjirii „în pat fluidizat", aplicat iniţial concentratelor zincoase, a fost extins şi pentru alte operaţii (uscare, calcinare) şi materii prime (concentrate de cupru — la uzina Sredne-Uralsk, concentrate de molibden — la uzina Electrozinc, alunite — la uzina de aluminiu Sumgait etc.). Productivitatea cuptoarelor care lucrează după acest procedeu este de 3—4 ori mai mare decît a cuptoarelor polietajate folosite anterior.

Prin îmbogăţirea în oxigen a aerului suflat în cuptoare a fost mărită productivitatea cuptoarelor cu cuvă pentru topirea concentratelor plumboase la combinatul Ust-Kamenogorsk şi a convertizoarelor pentru cupru la combinatul Irtîş.

La combinatul Balhaş au fost introduse două instalaţii de topire a concentratelor cuproase „în ciclon" — procedeu care a dat rezultate frumoase în faza experimentală.

Un obiectiv important în cadrul măsurilor tehnice îl constituie răspîndirea celor mai moderne procedee electrochimice şi electrotermice. În numeroase uzine de aluminiu celulele de electroliză sînt modernizate, iar la două uzine au fost introduse celule de mare intensitate (125—130 mii A), care permit scăderea investiţiilor cu 12—13% şi a consumului de curent cu 6% faţă de celulele folosite anterior. La combinatul Norilsk, topirea concentratelor de nichel în cuptoare cu cuvă este înlocuită treptat cu topirea în cuptoare electrice.

Numeroaselor procedee şi utilaje noi introduse în primii ani ai septenalului li se adaugă miile de perfecţionări realizate în domeniul mecanizării şi automatizării proceselor tehnologice.

Toate realizările de pînă acum, ca şi cele prevăzute pentru viitorul apropiat, vor avea ca efect, în afara creşterii producţiei de metale neferoase în proporţiile arătate, scăderea cheltuielilor necesare obţinerii acestora. În decursul acestui septenal se vor obţine următoarele rezultate, în comparaţie cu perioada de şapte ani anterioară:

	Scăderea investiţiei specifice capacitate anuală realizată în plus, %	Scăderea preţului de cost, %
La cupru	25	25
La plumb	20	15
La zinc	20	21
La aluminiu	20	20
La nichel	30	25

La obţinerea acestor rezultate contribuie, pe lîngă măsurile de introducere a progresului tehnic, o serie de importanţi factori economici ca: justa repartizare a forţelor de producţie şi investiţiilor capitale, dezvoltarea concentrării, specializării, cooperării şi combinării, lupta pentru un regim strict de economii şi altele.

Analizîndu-şi posibilităţile viitoare, colectivele multor întreprinderi ale metalurgiei neferoase din U.R.S.S. au asigurat guvernul şi partidul că vor atinge nivelul producţiei planificate încă înainte de sfîrşitul septenalului. Printre acestea se află colectivul combinatului de plumb şi zinc Ust-Kamenogorsk, care va atinge nivelul producţiei planificate pentru 1965 cu un an mai devreme, iar pentru unele produse chiar în 1962.

Ritmul actual al dezvoltării metalurgiei neferoase va mări considerabil însemnătatea acestei ramuri în cadrul economiei naţionale a Uniunii Sovietice, întărindu-i poziţia pe care o ocupă în această privinţă în economia mondială.

BIBLIOGRAFIE

1. Benuni A. H., Razvitie ţvetnoi metallurghii, v 1959—1965, Metallurghizdat, 1960, Moscova.
2. Li A. F. şi Hazanov E. I., Legkie metallî v Sibiri, Metallurghizdat, 1960, Moscova.
3. * * *, Planovoe hoziaistvo, 1959, nr. 2, p. 32.
4. * * *, Ţvetnîe metallî, 1961, vol. *34*, nr. 1, p. 1.
5. * * *, Ţvetnîe metallî, 1961, vol. *34*, nr. 1, p. 86.
6. * * *, Ţvetnîe metallî, 1961, vol. *34*, nr. 4, p. 84.

V. A. Poltorak: **Cinetica cracării propanului în prezență de adaosuri de oxigen. II. Îmbătrînirea și activarea suprafeței vasului.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 35, nr. 2/1961, p. 284—286. Pentru a verifica ipoteza conform căreia reacția de inițiere la cracarea propanului în prezență de oxigen are un caracter eterogen, s-au făcut experiențe în care s-a studiat viteza de cracare în funcție de starea peretelui vasului în care are loc reacția. S-a constatat că în urma repetării reacției în același vas, viteza de reacție scade. Dacă însă se repetă reacția în vasul „îmbătrînit" în prezență de NO, viteza de cracare crește din nou. Dacă în vasul „activat" se încălzește propilenă, viteza de cracare a propanului scade din nou.

Experiențele confirmă caracterul eterogen al reacției de inițiere la cracarea propanului în prezență de oxigen.

N. D. Tomașov, I. N. Mihailovski, V. V. Leonov: **Mecanismul coroziunii electrochimice a metalelor sub straturi acoperitoare izolatoare. I. Cinetica distrugerii straturilor acoperitoare izolatoare de pe metale în electroliți.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 35, nr. 2/1961, p. 367—372. S-a studiat cinetica distrugerii unor filme subțiri bituminoase, parafinice și de bachelită, folosite pentru izolare, de pe platină, cupru și fier în soluție de clorură de sodiu, măsurînd impedanța electrozilor izolați. S-a constatat că desprinderea stratului izolator și deci coroziunea se datorește mai ales pătrunderii electrolitului prin microporii materialului izolator, pînă la metal. Viteza inițială a coroziunii depinde în cea mai mare parte de natura metalului.

C. V. Nestorov, V. B. Evdokimov: **Studiul gradului de dispersie a catalizatorilor prin metoda termomagnetică. Gradul de dispersie a nichelului adsorbit pe cărbune.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 35, nr. 2/1961, p. 376—383. Cu ajutorul metodei termomagnetice s-a studiat gradul de dispersie a nichelului adsorbit pe cărbune de zahăr la o serie de probe la care conținutul de nichel pe suprafață a variat între 10 și 0,05%. S-a constatat că o dată cu creșterea conținutului de nichel crește numărul de particule mici de cărbune și scade numărul de particule mari; totodată scade cantitatea totală de particule cristaline. De exemplu, proba cu 0,05% Ni conține particule de dimensiuni sub 8 Å, ceea ce corespunde la grupe de maximum 14 atomi de nichel pe o particulă; micșorarea cantității de nichel favorizează atomizarea.

Lucrarea prezintă interes pentru studii referitoare la natura fizică a centrilor activi la cataliza eterogenă.

V. A. Poluktov, S. I. Pșejidski, V. M. Cerednicenko: **Condițiile critice de inflamabilitate a butanului cu oxigen și influența suprafeței asupra acestora.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 35, nr. 2/1961, p. 389—392. Au fost studiate perioada de inducție și limitele inflamabilității butanului în oxigen, lucrînd la o instalație de cuarț cu amestecuri stoechiometrice de butan și oxigen. S-a mai pus în evidență o limită de inflamabilitate între 550 și 600°C. Mărirea suprafeței vasului prin introducerea de bucăți de țeavă de cuarț de 1,5—2,0 cm lungime și diametrul interior de 0,3—0,4 cm determină deplasarea limitelor de inflamabilitate spre temperaturi mai înalte și presiuni mai ridicate. Totodată crește perioada de inducție.

S-a determinat pe cale grafică energia de activare (E = 4,4 kcal) și ordinul de reacție (n = 2—2,5).

M. E. Prostakov, A. I. Levin, V. P. Kocerghin: **Studiul comportării anodice a zincului și staniului în electroliți alcalini.** Jurnal fiziceskoi himii, vol. 35, nr. 2/1961, p. 420—425. Se prezintă rezultatele studiului oscilografic al comportării anodice a zincului și staniului în soluții alcaline, precum și în soluții care conțin cromat de sodiu și bromat de potasiu. S-a constatat că creșterea temperaturii soluției, precum și creșterea concentrației soluțiilor în NaOH și $KBrO_3$ determină începutul pasivării zincului și staniului la densități de curent mai ridicate. Adăugînd la soluția alcalină cromat de sodiu pînă la 20 g/l, pasivarea începe mai repede.

Rezultatele obținute arată că comportarea zincului și staniului în privința pasivării lor în soluții de electroliți cu caracter bazic dovedește că acest fenomen depinde în esență de adsorbție, care influențează cinetica ionizării metalelor.

V. V. Safonov, P. S. Kindiakov: **Obținerea seleniului de înaltă puritate din seleniu tehnic prin procedeul clorurării cu clor gazos în mediu de acid clorhidric.** Izvestiia vîsșih ucebnîh zavedenii. Țvetnaia metallurghia, nr. 2/1961, p. 88—91. Procedeul de obținere a seleniului de înaltă puritate necesar pentru tehnica semiconductoarelor, tehnica vidului, electrotehnică etc. a fost realizat prin clorurarea seleniului tehnic, urmată de precipitare cu SO_2, care reduce seleniul tetravalent pînă la seleniu metalic; prin distilarea în vid a acestuia din urmă, a fost obținut seleniu de înaltă puritate, conținînd cantități extrem de reduse de elemente străine ($1 \cdot 10^{-5}$% Cu, $1 \cdot 10^{-5}$% Mg, $1 \cdot 10^{-4}$% Fe, 0,008% Cl). Randamentul în produsul final este de 90—95%.

V. S. Loveikov, B. M. Lipșiț, L. A. Obidina, I. V. Zubarev: **Relativ la problema extragerii telurului din topiturile alcaline de la rafinarea plumbului.** Izvestiia vîsșih ucebnîh zavedenii. Țvetnaia metallurghia, nr. 2/1961, p. 97—100. În urma prelucrării hidrometalurgice a topiturilor de la rafinarea alcalină a plumbului, telurul este distribuit în toate fazele procesului. Prin precipitarea telurului din soluțiile alcaline concentrate cu antimoniu, telurul se află concentrat în antimoniatul de sodiu. A fost stabilit că, lucrînd la 90°C, este indicată folosirea unui exces de antimoniu de 9 ori mai mare față de cel stoechiometric.

De asemenea a fost cercetată extragerea telurului din reziduurile solide rămase în urma leșierii zgurilor de la topirea reducătoare a antimoniatului de sodiu. Din aceste reziduuri telurul a fost extras prin leșiere cu soluții apoase de sulfură de sodiu și apoi prin tratare cu sulfit de sodiu.

G. V. Gubin, A. M. Kucer, G. G. Nevoisa: **Metodele tehnice de prelucrare a minereurilor de la Kerci în vederea îmbogățirii magnetice.** Izvestiia Akademii Nauk S.S.S.R., Metallurghia i toplivo, nr. 2/1961, p. 3—11. Minereurile de fier din regiunea Kerci au fost prelucrate pe două căi: *a)* prin prăjire în strat fluidizat pentru obținerea magnetitului și *b)* prin reducerea directă în cuptor rotativ de laborator. S-a constatat că, deși prin prăjire în strat fluidizat este efectuată descompunerea silicaților de fier, totuși magnetitul obținut se găsește sub formă de incluziuni fine, ceea ce împiedică realizarea unor concentrate superioare. Prin reducerea directă a minereurilor se formează în special fier metalic, sub formă de granule libere, devenind posibilă obținerea unor concentrate cu 84—90% Fe.

B. N. Deviatov, F. I. Ghimelştein: **Ecuaţiile interacţiunilor unor medii mobile aflate în aparate tehnologice, ţinînd cont de influenţa efectului termic al reacţiei chimice.** Izvestiia Sibirskovo otdelenia Akademii Nauk, nr. 3/1961, p. 12—20. Pentru o largă categorie de aparate tehnologice este caracteristică mişcarea continuă a mediilor care reacţionează între ele, deplasîndu-se fie în echicurent, fie, de cele mai multe ori, în contracurent. Printre astfel de aparate se numără absorberele, scruberele, extractoarele, coloanele de rectificare, cuptoarele de calcinare etc., efectul termic al reacţiei chimice avînd adeseori un efect hotărîtor asupra reacţiei. În lucrare sînt expuse ecuaţiile generale ale proceselor nestaţionare în aparatele din tehnologia chimică, ţinînd cont de efectul termic al reacţiei şi este arătată influenţa efectului termic asupra caracteristicilor aparatului care urmează să fie proiectat.

M. I. Vdovenko, A. I. Baiahunov, V. F. Kondin: **Studiul oxidării sulfurii de fier în suspensie.** Vestnik Akademii Nauk Kazahstoi nr. 2/1961, p. 52—61. În stadiul actual al tehnicii, studiul teoriei şi al practicii prăjirii piritei (în strat fluidizat) şi al topirii acesteia (în suspensie şi în ciclon) impune studierea mecanismului şi a cineticii oxidării sulfurilor după o metodică cît mai apropiată de condiţiile reale de lucru în ultilaje industriale. Sînt descrise utilajul de laborator şi metodica folosită pentru determinarea temperaturii particulelor de pirită şi a mărimii suprafeţei de reacţie. Au fost determinate etapele desfăşurării procesului, funcţie de temperatură şi constantele cinetice ale procesului de oxidare a piritei în diferite intervale de temperatură.

I. P. Alimarin, Ţze-Iun-Sian: **Determinarea complexometrică a fierului.** Vestnik Moskovskovo Universiteta, Seria Himia, nr. 1/1961, p. 59—63. Au fost stabilite condiţiile optime pentru determinarea complexometrică a fierului. În intervalul pH cuprins între 1 şi 1,5 la 50—60°C, fierul trivalent reacţionează cu trilon-B în raport stoechiometric; drept indicator la titrare a fost folosit acidul fenilhidroxamic, acidul sulfofenilhidroxamic şi *N*-benzoilfenilhidroxilamina. Punctul de echivalenţă a fost determinat vizual sau spectrofotometric; de asemenea a fost studiată determinarea complexometrică a fierului în prezenţa altor elemente. Metoda dă o precizie satisfăcătoare.

I. Z. Malkin, M. P. Smirnov şi alţii: **Încercări industriale ale unui procedeu nou de decuprare a plumbului brut.** Ţvetnîe metallî, nr. 3/1961. p. 15—23. Au fost efectuate încercări de decuprare în cuptoare cu vatră de mărime industrială de 1,3 m adîncimea vetrei, cu o capacitate de 45 t plumb, încălzite astfel încît să fie asigurată la suprafaţă o temperatură de 900°C, iar în straturile inferioare de 370—450°C (diferenţa de ~ 400°C). Vatra cuptorului este de formă semicilindrică cu raza de 850 mm, iar bolta cuptorului are o rază de 1 600 mm. Plumbul se evacuează pe la fund printr-un sifon, iar mata (1,5—2 t/24 h), care se formează prin adăugare de concentrate plumboase bogate (62—65% Pb), carbonat de sodiu sau sulfură de sodiu, se evacuează prin orificii speciale dispuse lateral. Cuptorul este încălzit cu păcură, 60 kg/h.

Pentru scăderea temperaturii de topire a matelor, se adaugă Na_2CO_4 sau Na_2S tehnic (55—60% Na_2S). Se recomandă un raport Na_2S:PbS de 1:8, sau şarje cu 500 kg concentrat plumbos bogat şi 150 kg sodă, sau 350 kg concentrat şi 53 kg sulfură de sodiu.

Concentrate plumboase cu un conţinut peste 10% Fe produc greutăţi în cursul topirii.

La decuprarea unui plumb brut cu 3—7% Cu, cu adaos de sodă şi concentrate plumboase, se consumă 7,5% concentrat plumbos şi 2,3% sodă din greutatea plumbului brut. Decuprarea este de 96% şi produce mată cu 34—57% Cu şi 7—20% Pb în proporţie de 8,8% şi spais cu 56% Cu, 14% Pb, 8% PbS în proporţie de 2,2% din greutatea plumbului brut. Plumbul decuprat conţine 0,33% Cu şi reprezintă 97,65% din greutatea plumbului iniţial. Cuprul trece 69,4% în mată, 24,4% în spais şi 2% în plumbul decuprat. Raportul S : Cu în şarjă este 0 22.

La decuprarea cu concentrate bogate în plumb şi sulfură de sodiu se consumă 7,7—8,4% concentrat (în raport cu S:Cu = 0,22) şi 1,4—1,5% Na_2S.

Se obţin mate cu 52—56% Cu şi 11—13% Pb, iar spaisul reprezintă 1,5—3% din greutatea plumbului brut. Căptuşeala cuptorului a fost din şamotă în regiunea plumbului topit. Productivitatea cuptorului este de 0,3—0,45 $t/m^2 \cdot 24$ h.

M. D. Sudarev, N. A. Komvatnîi şi alţii: **Punerea în exploatare a unui cuptor electric de 32 000 kVA pentru topirea minereurilor.** Ţvetnîe metallî, nr. 3/1961, p. 23—32. Topirea concentratelor de cupru-nichel a fost efectuată într-un cuptor al cărui spaţiu de lucru era de 23,2 m lungime, 6 m lăţime şi 4,2 m înălţime, cu electrozi de 1,1 m ⌀ şi puterea pe m^2 de 230 kVA.

Printr-un sistem de relee, menţinerea automată a puterii a fost asigurată de cuptor, păstrîndu-se constantă adîncimea electrozilor în baie. De asemenea, încărcarea cuptorului de la patru buncăre cu o capacitate de 500 m^3 este automatizată.

Electrozii continui sînt puşi în mişcare pneumatic, iar încărcarea cu masă anodică este mecanizată. Şarja este formată din 78—83% aglomerat; 10—15% zgură lichidă de convertizor şi 6,2—7,5% nisip. Topitura are o înălţime de 2 100—2 400 mm, din care mata 500—700 mm. Temperatura matei: 1 120—1 220°C, a zgurii: 1 320—1 380°C. Randamentul de extragere dintr-un material cu ~ 2% Cu, ~ 4% Ni şi 0 1% Co a fost de 94,5% pentru nichel, 93,5% pentru Cu şi 69—74% pentru Co. Zgura conţine ~ 0,1% Ni; ~ 0,1% Cu; ~ 0,04% Co. Se consumă între 556 şi 1 611 kWh/t material topit, funcţie de productivitatea cuptorului: 40—360 t.

Se lucrează în prezent la îmbunătăţirea sistemului de captare a gazelor şi la perfecţionarea orificiilor de evacuare a matei.

M. V. Iakuşin, V. N. Kazakov, K. I. Artamanov, N. I. Lebedev şi alţii: **Topirea cuprului în cuptor vertical cu aer îmbogăţit în oxigen.** Ţvetnîe metallî, nr. 3/1961, p. 32—40. Folosirea oxigenului în metalurgia neferoasă, care a dat rezultate bune la topirea plumbului (Combinatul Ustkamenogorsk), a fost folosită şi la uzina de cupru de la Irtîş, unde sînt prelucrate aglomerate din concentrate, clincher şi deşeuri în cuptoare verticale — topire semipiritică. Se consumă 7,8—9% cocs. În urma introducerii aerului îmbogăţit în oxigen (27% O_2), consumul de cocs a scăzut la 6% (cu 24,8%), productivitatea cuptorului a crescut de la 102 la 115 $t/m^2 \cdot 24$ h, consumul de aer a scăzut de la 83 $Nm^3/m^2 \cdot min$ la 62—75 $Nm^3/m^2 \cdot min$. Deci consumul de aer suflat scade cu 25—27%. Cantitatea de gaze arse a fost micşorată de la 30 700 Nm^3/h. Temperatura gazelor arse a scăzut de la 590°C la 320°C. Cantitatea de praf ciclon a scăzut, de asemenea, cu 15—20%. De asemenea este eliminată formarea lipiturilor în zona gurilor de vînt şi din partea superioară a cuptorului.

I. M. Gazarian: **Topirea concentratelor cuproase în stare de suspensie în instalaţiile industriale.** Ţvetnîe metallî, nr. 3/1961, p. 40—47. Topirea în suspensie poate fi efectuată fără folosire de combustibil (procedeul finlandez exotermic) sau cu folosire de combustibil (procedeul Copper Clif sau topirea ciclon).

Dezavantajele topirii în suspensie sînt: complexitatea şi preţul ridicat al pregătirii şarjei şi retratării zgurilor pentru decuprarea lor; acestea impun cheltuieli capitale mai ridicate şi manoperă mai multă.

Avantajele procedeului sînt: obţinerea unor gaze bogate în SO_2 (de la 5—8% cresc la 75%); extragerea sulfului creşte la 80—85% faţă de 40—45%.

Topirea prin folosirea combustibilului duce la un preţ total de 1 063 mărci finlandeze, faţă de 1 093 mărci finlandeze la topire în cuptorul clasic cu vatră. Zgurile au un conţinut ridicat de cupru (0,7%).

La Uzina „Copper Clif" este întrebuinţat aer îmbogăţit în oxigen (foarte ieftin) şi combustibil. Nu sînt folosite cazane recuperatoare deoarece energia electrică în ţara respectivă este foarte ieftină. Din această cauză topirea revine mai scumpă.

Din compararea datelor tehnico-economice rezultă că procedeul fără folosire de combustibil are aplicabilitate în viitor.

ANALELE ROMÎNO-SOVIETICE — CHIMIE — nr. 1/1961

În numărul 1/1961 al Analelor Romîno-Sovietice, I. T. Eidus şi B. K. Nafedov semnează un studiu de sinteză privind polimerizarea izobutenei. Autorii trec în revistă polimerizarea izobutenei — sub acţiunea căldurii, a radicalilor liberi şi a altor particule active — polimerizarea catalitică a izobutenei şi aplicaţiile proceselor de polimerizare a izobutenei în industrie. Înaltul caracter documentar al acestui material de sinteză este evidenţiat, printre altele, şi de cele 287 trimiteri bibliografice citate la sfîrşitul lucrării.

În domeniul structurii materiei revista prezintă articolul *„Determinarea sarcinilor efective ale atomilor din complecşi pe baza spectrelor de absorbţie Roentgen"*. În această lucrare R. L. Barinski descrie o metodă de calcul a spectrelor K de absorbţie ale atomilor din molecule şi complecşi cu un cîmp de simetrie aproape sferic în vecinătatea atomului absorbant. Metoda permite determinarea sarcinii atomului şi stabilirea aproximativă a razei lui efective în combinaţia cercetată. Metoda este folosită la calculul sarcinii atomilor metalelor de tranziţie în combinaţii complexe, în care intervin diferite tipuri de legături chimice.

Folosirea pe scară tot mai largă a elementelor rare în diferite domenii ale tehnicii, precum şi rezultatele bune obţinute în domeniul metalurgiei lor au determinat interesul crescînd al acestora pentru chimia analitică şi, în special, pentru chimia analitică a taliului. A. I. Buşev şi V. G. Tiptova publică lucrarea: *„Chimia analitică a taliului"*. În cadrul acestui articol, autorii sistematizează reacţiile analitice ale taliului mono- şi trivalent. În cadrul reacţiilor analitice ale ionului de taliu monovalent sînt studiate: reacţiile de precipitare, oxidare, reducere şi complexare. În ceea ce priveşte reacţiile analitice ale ionului de taliu trivalent, acestea sînt de două feluri: de complexare şi de reducere.

În domeniul chimiei tehnologice remarcăm lucrările: *„Studiul microstructural al furnirului de fag impregnat cu răşină furfurol-fenolică"* de D. Isăcescu şi *„Perspectivele obţinerii caprolactamei în R.P.R. prin nitrarea ciclohexanului"* de I. Drimuş.

Reţinem, de asemenea, articolul *„Antioxidanţii în industria alimentară"* de M. P. Gherkusk, care analizează atît antioxidanţii naturali, cît şi cei sintetici pe bază de fenol.

În „cronica vieţii ştiinţifice" sînt prezentate rezultatele simpozionului internaţional asupra chimiei macromoleculelor de la Moscova.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE, nr. 2/1960

Academia Republicii Populare Romîne, filiala Cluj.

Revista publică numeroase comunicări în domeniul chimiei analitice. Acad. Raluca Ripan şi colaboratorii semnează comunicarea *„Determinarea uraniului spectrofotometric"*. Autorii descriu folosirea salicilaldoximei pentru determinarea pe cale spectrofotometrică a uraniului hexavalent, pe baza coloraţiei portocalii a complexului care se formează în mediu alcalin. De asemenea, acad. R. Ripan comunică o nouă metodă pentru dozarea seleniului. Este vorba de o metodă gravimetrică de dozare a seleniului prin reducere cu tiosemicarbazidă, filtrare pe creuzet filtrant, uscare în vid şi cîntărire.

Tot în domeniul chimiei analitice reţin atenţia cele două comunicări ale lui I. Grecu şi E. Curea cu privire la *tiocianaţii metalici ai hidrazidei acidului izonicotinic*.

Prima comunicare se referă la aplicaţiile analitice în vederea dozării cuprului atît gravimetric cît şi volumetric. Cea de-a doua comunicare despre aplicaţiile tiocianaţilor metalici ai hidrazidei acidului izonicotinic este cu privire la determinarea cadmiului.

În cadrul studiului *„Despre steroide"* de acad. *I. Tănăsescu, F. Hodoşan* şi *H. Terdic* sînt prezentate problemele oxidării unor derivaţi ai acidului colic, ale reacţiilor fotochimice în seria derivaţilor o-nitrobenziliden-acetalilor, ale acţiunii tetraoxidului de azot asupra unor acizi biliari.

Ocupîndu-se de *problemele acizilor wolframici*, acad. R. Ripan şi colaboratorii prezintă rezultatele obţinute în studiile privind acizii silico-12-wolframic şi fosfo-12-wolframic prin metoda polarografică directă.

Interesantă este şi comunicarea *„Studiul termografic şi roentgenografic al procesului de deshidratare şi descompunere termică a unui carbonat bazic de magneziu"*, de C. Gh. Macarovici şi D. Macarovici. În timp ce analiza chimică a produsului studiat conduce spre stabilirea unei formule asemănătoare celei stoechiometrice indicate în literatura de specialitate, analiza roentgenografică indică existenţa unui amestec de substanţe posedînd structura carbonatului bazic de magneziu şi carbonatului neutru de magneziu trihidratat. Necesitatea studierii acestei probleme a apărut în cursul preparării de către autori a oxidului de magneziu din dolomită calcinată.

Cercetările referitoare la exploatarea raţională pe cale chimică a cărbunilor au avut ca rezultat elaborarea unor metode care să permită obţinerea din cărbune a multor substanţe foarte importante, care pot servi ca materii prime pentru diferite ramuri ale industriei chimice. Pe această linie se înscrie şi lucrarea *„Extracţia cu tetralină a lignitului exploatat din mina Vîrzari"*. Comunicarea este semnată de G. I. Kulcsar şi I. Janku.

Revista publică *„Studiul spectrofotometric al formării şi stabilităţii în soluţie de nitrobenzen a unor combinaţii complexe de Sn^{IV} cu adezivi organici"*, de M. Vancea şi M. Volosniuc. Autorii se ocupă în articol de complecşii Sn^{IV} cu ditizonă şi hematoxilină.

Sînt publicate, de asemenea, numeroase note de laborator dintre care citäm în special *„Microdozarea catalitică-titrimetrică a iodului în apa potabilă şi în sare"* de C. Costache şi M. Jume.

În cadrul rubricii *„Protecţia muncii în industria chimică"* reţine atenţia studiul lui C. Costache şi V. Muncă *„Asupra determinării fluorului din aerul încăperilor de lucru"*.

Analizînd perspectivele cercetărilor chimice în lumina hotărîrilor celui de-al III-lea Congres al P.M.R., revista prezintă cele mai recente lucrări ale colaboratorilor Institutului de chimie din Cluj al Acade-

miei R.P.R. Dintre acestea citãm : cercetări asupra unor substanțe din clasa derivaților acridonei, a derivaților pentazinelor, a heterociclurilor polinucleare cu inel tiazolic. Sînt studiate, de asemenea, combinațiile steroide și fosfor-organice. O atenție deosebită este rezervată prelucrării complexe a minereurilor polimetalice.

P. V. NAUMENKO: **ÎNLOCUITORI SINTETICI DE GRĂSIMI, SUBSTANȚE CU ACȚIUNE DE SUPRAFAȚĂ ȘI DETERGENȚI.** Gosinti, Moscova, **1960.**

În lucrare se prezintă date cu privire la dezvoltarea producției de detergenți și săpun într-o serie de țări, cu menționarea perspectivelor de dezvoltare a acestei industrii în U.R.S.S., precum și a bazelor respective de materii prime.

Astfel, sînt expuse principalele avantaje pe care le prezintă detergenții sintetici și rolul aditivilor, precum și eficacitatea economică a înlocuirii uleiurilor vegetale prin acizi grași sintetici. Se menționează fabricarea acizilor grași sintetici din parafină, fabricarea alcoolilor grași superiori prin metoda oxidării hidrocarburilor parafinice, obținerea alcoolilor grași din produse nesaponificabile la fabricarea acizilor grași sintetici, procesul de separare a alcoolilor grași cu soluții alcoolice și prin esterificarea lor cu acid boric, precum și obținerea alcoolilor grași la oxidarea continuă a parafinelor lichide. În continuare se prezintă obținerea alcoolilor grași și acizilor grași din grăsime de balenă, fabricarea alcoolilor grași prin metoda hidrogenării, sulfonarea alcoolilor grași, fabricarea alchilsulfaților secundari pe baze de olefine, fabricarea alchilarilsulfonaților, alchilsulfonaților, fabricarea alchilolamidelor și proprietățile lor. Obținerea nitrililor acizilor grași, a aminelor alifatice și a substanțelor cation-active ridică probleme legate de materia primă și materialele auxiliare necesare pentru fabricarea acestui produs. Se prezintă date referitoare la fabricarea prafurilor detergente pe bază de înlocuitori sintetici de grăsimi și la utilizarea substanțelor active de suprafață în economia națională.

Sînt descrise amănunțit numeroase preparate cation-active încercate în industria de lacuri și vopsele, în industria metalurgică, în industria petrolului, în poligrafie etc.

Cele 16 anexe ale cărții înfățișează proprietățile fizico-chimice ale acizilor saturați normali din seria alifatică, compoziția și constantele grăsimilor și uleiurilor, sortimentul substanțelor sintetice cu acțiune de suprafață, precum și o serie de date referitoare la consumul de săpun și detergenți, în diverse țări.

REALIZĂRI NOI ÎN DOMENIUL COMPUȘILOR CHIMICI PENTRU COMBATEREA DĂUNĂTORILOR ÎN AGRICULTURĂ — Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice — Seria tehnică, 1961

În cadrul culegerii documentare publicate de I.S.R.S. privind cele mai recente realizări în domeniul compușilor chimici pentru combaterea dăunătorilor în agricultură menționăm următoarele articole :

N. N. Melnikov semnează un studiu privind *„Direcțiile principale de dezvoltare a industriei și de aplicare a mijloacelor chimice de protecție a plantelor"*. Autorul prezintă noile clase de insecticide organice cum sînt esterii acizilor carbamici, analogii sintetici ai piretrinelor, obținuți prin esterificarea acidului monocrizantemic cu diferiți alcooli ciclici, tocianatii organici etc. De asemenea, sînt menționate mijloacele de combatere a bolilor plantelor. Un interes deosebit prezintă în acest domeniu esterii acizilor tiosulfonici care au atît activitate fungicidă, cît și bactericidă. În aceea ce privește rozătoarele, autorul atrage atenția asupra combaterii lor cu derivați ai oxicumarinei.

Retinem în cadrul culegerii, articolul *„Procesul continuu de obținere a D.D.T.-ului și automatizarea procesului"* de E. V. Sergheev și R. F. Romiu. Procedeul propus și parametrii aleși de autor sînt la nivelul tehnicii mondiale.

În ultimii ani au căpătat a largă întrebuințare diferite preparate care se obtin prin sinteză dien din hexaclorciclopentadienă și alte combinații nesaturate, ca agenți chimici activi împotriva dăunătorilor plantelor. În acest sens menționăm articolul *„Obținerea aldrinului și dieldrinului"* de N. A. Belikova și colaboratorii.

Combinațiile organice ale fosforului sînt folosite în prezent pe scară largă pentru combaterea celor mai diferiti dăunători ai plantelor, pentru combaterea paraziților animalelor și păsărilor, a insectelor transmițătoare de boli contagioase și în multe alte cazuri. Fabricarea și folosirea insecticidelor organo-fosforice cunoaste o dezvoltare mare, care implică înlocuirea în multe cazuri și a D.D.T.-ului. În această privință publicația prezintă un interesant studiu sub semnătura lui N. Melnikov.

În domeniul fungicidelor este publicat articolul lui A. A. Sumakova *„Fungicidele ca mijloace chimice de protecție a plantelor împotriva bolilor și utilizarea lor"*. Articolul tratează folosirea fungicidelor pentru stropirea plantelor în perioada de vegetație, fungicide pentru combaterea stadiilor hibernante ale ciupercilor, fungicide cu acțiune sistematică și antibiotice.

Reținem în mod deosebit studiul documentat al lui I. A. Baskakov *„Progrese în domeniul chimiei și utilizării ierbicidelor și regulatoarelor de creștere a plantelor"*.

În ceea ce privește combinațiile anorganice ale acestei clase de produse autorul analizează derivații acidului sulfamic, erbicidele anorganice cu bor, combinațiile oxigenate ale clorului, cromații și bicromații, sărurile de amoniu ale acidului fluosilicic.

Combinațiile organice studiate sînt : hidrocarburile, derivații halogenați ai hidrocarburilor, nitroderivații, alcoolii, fenolii, esterii, combinațiile organice ale sulfului, aldehide și cetone, acizi carboxilici alifatici și în special derivații lor halogenați. Un loc deosebit revine acidului monocloracetic și derivaților săi. Sînt, de asemenea, analizate gibberellinele, acizii carboxilici aromatici, acizii ariloxialchilcarboxilici, aminele și derivații lor.

Funcție de proprietățile fizice și destinația lor, pesticidele se utilizează pentru combaterea dăunătorilor și a bolilor culturilor agricole, precum și pentru distrugerea buruienilor sub forma următoarelor sisteme disperse : emulsii și suspensii diluate, soluții apoase diluate, soluții în solvenți organici, pulberi de prăfuit fin dispersate, alisoli. S. F. Bezuglîi analizează aceste probleme în articolul *„Principalele metode de utilizare a pesticidelor"*.

Atît pentru industria agrochimică cît și pentru cei chemați să aplice produsele fabricate de această industrie culegerea de articole *„Realizări noi în domeniul compușilor chimici pentru combaterea dăunătorilor în agricultură"* constituie un prețios ghid.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția : București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria : str. I. Ghica nr. 3, Raionul T. Vladimirescu — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A.S.I.T. din întreaga țară, precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A.S.I.T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicațiile Tehnice A.S.I.T. 070124. B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

E. 1446

1883

INDEX ALFABETIC
pe autori și probleme pentru anul 1961

Adescenco I., nr. 10, p. 593
Alexandroaia I., nr. 9, p. 512
Alexandru L., nr. 2, p. 76
Alexandru L., nr. 5, p. 287
Alexandru L., nr. 6, p. 324
Ambruș C., nr. 10, p. 615
Antonescu A., nr. 3, p. 150
Antonescu A., nr. 5, p. 261
Antohi C., nr. 10, p. 586
Arizan S., nr. 3, p. 177
Arizan S., nr. 3, p. 178
Arizan S., nr. 7, p. 419
Arizan S., nr. 8, p. 504
Armeanu V., nr. 10, p. 615
Atanasiu G., nr. 10, p. 593

Balaeș M., nr. 9, p. 528
Balint I., nr. 6, p. 329
Baltac M., nr. 2, p. 99
Barbul M., nr. 3, p. 173
Barbul M., nr. 8, p. 497
Bazavan I., nr. 7, p. 392
Bădoiu R., nr. 1, p. 26
Bădoiu R., nr. 1, p. 41
Bădoiu R., nr. 10, p. 593
Bărbulescu Em., nr. 11, p. 631
Bărbulescu N., nr. 11, p. 631
Benari S., nr. 6, p. 324
Bențea A., nr. 2, p. 100
Beral H., nr. 12, p. 723
Berlinschi P., nr. 5, p. 272
Beșchea C., nr. 8, p. 497
Bittman S., nr. 5, p. 284
Bock I., nr. 5, p. 265
Boerescu M., nr. 12, p. 701
Bojin Șt., nr. 1, p. 35
Boiangiu T., nr. 7, p. 403
Boiangiu T., nr. 10, p. 570
Bota T., nr. 7, p. 377
Bota T., nr. 8, p. 503
Bucur C., nr. 8, p. 503
Buda I., nr. 3, p. 129
Bumbac M., nr. 12, p. 727
Bunuș Fl., nr. 5, p. 272
Burnei M., nr. 3, p. 137
Butaciu F., nr. 6, p. 329
Bratu Em., nr. 4, p. 195
Brenman A., nr. 11, p. 652
Bretcanu D., nr. 4, p. 220
Brodman F., nr. 5, p. 281
Brodman D., nr. 7, p. 379
Brezeanu M., nr. 12, p. 723

Camboli D., nr. 10, p. 615
Călin C., nr. 8, p. 494
Călușaru A., nr. 3, p. 144
Cățoiu E., nr. 1, p. 26
Cățoiu E., nr. 1, p. 41
Ceamis M., nr. 3, p. 171
Ceaușescu E., nr. 5, p. 284
Ciolan I., nr. 6, p. 338
Ciolan I., nr. 10, p. 602
Ciolan I., nr. 10, p. 708
Ciută I., nr. 5, p. 284
Comăneanu M., nr. 11, p. 649
Constantinescu G., nr. 2, p. 80
Constantinescu V., nr. 2, p. 98
Constantinescu A., nr. 9, p. 538
Constantinide A., nr. 8, p. 476
Corlățeanu E., nr. 1, p. 22
Cornea V. nr. 4, p. 220
Cornea I. V., nr. 11, p. 665
Cornilescu A., nr. 6, p. 388
Cornilescu D. nr. 9, p. 538
Cornilescu D., nr. 9, p. 738
Cotigaru B., nr. 9, p. 538
Chiotan C., nr. 12, p. 706
Craiu V., nr. 3, p. 137
Craiu I., nr. 10, p. 602
Crăciuneanu R., nr. 9, p. 557
Creangă O., nr. 3, p. 137
Creangă L., nr. 4, p. 202
Cristescu I., nr. 2, p. 76
Cristescu C., nr. 11, p. 675
Cristurean E., nr. 12, p. 723
Cristescu L., nr. 1, p. 3

Dascălu L., nr. 2, p. 76
Davidsohn M., nr. 6, p. 350
Dema I., nr. 4, p. 229
Dema I., nr. 12, p. 706
Demian A., nr. 4, p. 209
Duca A., nr. 2, p. 89
Dumitrescu N., nr. 1, p. 45
Dumitrescu N. N., nr. 5, p. 305
Dumitrescu N. N., nr. 10, p. 619
Dragnea F., nr. 8, p. 476
Drăgușin I., nr. 5, p. 303
Drăgușin I., nr. 7, p. 420
Drăguț V., nr. 1, p. 41
Drăguț Al., nr. 7, p. 387
Drimuș I., nr. 8, p. 503

Enache M., nr. 5, p. 297

Faibiș R., nr. 7, p. 392
Feldman D., nr. 9, p. 525
Florescu I., nr. 5, p. 284
Floru I., nr. 11, p. 649.
Fruchter M., nr. 3, p. 150
Fruchter M., nr. 5, p. 265
Fruchter M., nr. 9, p. 508

Gavăt I., nr. 12, p. 708
Gird E., nr. 12, p. 706
Geller G., nr. 1, p. 26
Goldenberg N., nr. 7, p. 40.
Gotthard Fr., nr. 8, p. 489
Gherghel F., nr. 5, p. 275
Gheorghiu C., nr. 12, p. 723
Grigore L., nr. 8, p. 445
Grigoriu I., nr. 9, p. 520

Haneș A., nr. 5, p. 297
Haneș A., nr. 7, p. 412
Haneș A., nr. 10, p. 614
Haneș A., nr. 11 p.664
Herșcovici I., nr. 1, p. 22
Hilsenrath M., nr. 7, p. 392
Hilsenrath M., nr. 11, p. 665
Hoidan M., nr. 10, p. 586
Horun S., nr. 10, p. 575
Hudea I., nr. 12, p. 695
Hlevca B., nr. 5, p. 284

Iacob M., nr. 11 p. 659
Ioanid G., nr. 5, p. 272
Ionescu E., nr. 1, p. 10
Ionescu E., nr. 9, p. 512
Ionescu Z., nr. 1, p. 45
Ionescu-Muscel I., nr. 9, p. 538
Ionescu-Muscel M., nr. 9, p. 538
Ibănescu I., nr. 2, p. 80
Ilinescu I., nr. 6, p. 319
Ivanoff M., nr. 10, p. 570

Jecu M., nr. 4, p. 230
Johan F., nr. 1, p. 38

Kaim N., nr. 1, p. 44
Kaim N., nr. 4, p. 231
Kaim N., nr. 7, p. 421
Kelmer I., nr. 9, p. 538
Kornbaum S., nr. 5, p. 275
Klang M., nr. 6, p. 387

Laudoniu I., nr. 10, p. 593
Lupu Al., nr. 6, p. 379
Lupu C., nr. 7, p. 412

Man M., nr. 1, p. 10
Man M., nr. 6, p. 324
Man M., nr. 11, p. 637
Mandric Gh., nr. 8, p. 503
Mangu M., nr. 4, p. 229
Mangu M., nr. 12, p. 735
Martalogu N., nr. 6, p. 346
Mavromati V., nr. 8, p. 445
Mănciulescu A., nr. 8, p. 478
Meroiu E., nr. 1, p. 22
Mercea V., nr. 5, p. 265
Mercea V., nr. 10, p. 596
Miclescu O., nr. 6, p. 350
Mihail R., nr. 5, p. 275
Mihalca G., nr. 9, p. 559
Mihâlka Șt., nr. 10, p. 616
Mihâlka Șt., nr. 12, p. 720
Mihailescu E., nr. 5, p. 284
Minea I., nr. 8, p. 489
Mircea C., nr. 9, p. 538
Moldovan I., nr. 5, p. 261
Moscovici A., nr. 9, p. 508
Munteanu I., nr. 6, p. 347
Murea L., nr. 12, p. 723
Musa M., nr. 7, p. 419

Născuțiu T., nr. 6, p. 346
Negoiu D., nr. 2, p. 88
Negoiu D., nr. 12, p. 727
Negulici M., nr. 5, p. 265
Nicu I., nr. 3, p. 137
Niederkorn I., nr. 3, p. 137
Niederkorn I., nr. 3, p. 144

Olaru Fl., nr. 8, p. 445
Opriș M., nr. 5, p. 287

Panaitescu M., nr. 7, p. 377
Pany V., nr. 4, p. 206
Pascalău M., nr. 2, p. 89
Pelloni V., nr. 1, p. 43
Pelloni V., nr. 5, p. 296
Pete O., nr. 5, p. 297
Petrescu M., nr. 8, p. 445
Pirtea Th. I., nr. 2, p. 91
Pirtea Th. I., nr. 4, p. 223
Pirvulescu A., nr. 7, p. 377
Podani E., nr. 10, p. 586
Podjevin P., nr. 7, p. 418
Pop A., nr. 3, p. 173
Pop A., nr. 3, p. 177
Pop A., nr. 6, p. 347
Popper E., nr. 9, p. 557
Popa C., nr. 4, p. 211
Popa M., nr. 1, p. 44
Popa Șt., nr. 4, p. 231
Popescu R., nr. 3, p. 173
Popescu R., nr. 3, p. 177
Ponescu M., nr. 5, p. 272
Popescu A., nr. 11, p. 637
Potop P., nr. 1, p. 3
Pralea I., nr. 2, p. 80
Preda V., nr. 11, p. 637
Proinov L., nr. 9, p. 557
Prundeanu E., nr. 1, p. 3

Rădulescu M. F., nr. 2, p. 100
Rădulescu P., nr. 9, p. 538
Răsenescu I., nr. 3, p. 156
Reichel I., nr. 4, p. 206
Reichel I., nr. 6, p. 331
Ruckenstein E., nr. 2, p. 97
Ruckenstein E., nr. 10, p. 618

Samoil I., nr. 2, p. 65
Samoil I., nr. 9, p. 512
Sanielevici H., nr. 5, p. 281
Sanielevici H., nr. 7, p. 392
Sanielevici H., nr. 11, p. 649
Sauciuc Al., nr. 1, p. 43
Sauciuc Al., nr. 1, p. 44
Sauciuc I., nr. 1, p. 43
Sauciuc I., nr. 1, p. 44
Sauciuc Al., nr. 2, p. 96
Sauciuc Al., nr. 2, p. 97
Sauciuc I., nr. 2, p. 96
Sauciuc I., nr. 2, p. 97
Săndulescu D., nr. 1, p. 31
Săndulescu D., nr. 3, p. 165
Săndulescu D., nr. 4, p. 224
Săndulescu D., nr. 5, p. 290
Săndulescu D., nr. 5, p. 297
Săndulescu D., nr. 6, p. 341
Săndulescu D., nr. 7, p. 406
Săndulescu D., nr. 7, p. 412
Săndulescu D., nr. 8, p. 503
Săndulescu D., nr. 9, p. 549
Săndulescu D., nr. 10, p. 614
Săndulescu D., nr. 11, p. 655
Săndulescu D., nr. 11, p. 664
Săndulescu D., nr. 12, p. 710
Săveanu T., nr. 2, p. 80

Seewaldt R., nr. 7, p. 418
Simionescu Cr., nr. 9, p. 525
Simionovici R, nr. 4, p. 231
Simionovici R., nr. 8, p. 504
Simionovici R., nr. 9, p. 559
Simulescu I., nr. 3, p. 161
Sişman E., nr. 4, p. 229
Sişman E., nr. 12, p. 735
Socolovschi R., nr. 5, p. 296
Socolovschi R., nr. 12, p. 737
Solomon O., nr. 5, p. 284
Scintee V., nr. 4, p. 230
Scintee V., nr. 6, p. 346
Schip R. T., nr. 11, p. 665
Spacu P., nr. 12, p. 723
Spiliadis A., nr. 4, p. 220.
Spiliadis A., nr. 7, p. 392
Spiliadis A., nr. 11, p. 665.
Spineanu A., nr. 12, p. 735
Stan A., nr. 2, p. 72
Stănescu M., nr. 5, p. 275
Stănescu L., nr. 5, p. 297
Stănescu L., nr. 8, p. 503
Sterescu M., nr. 1, p. 44
Sterescu M., nr. 3, p. 177
Sterescu M., nr. 3, p. 178
Sterescu M., nr. 4, p. 231
Sterescu M., nr. 5, p. 296
Sterescu M., nr. 7, p. 419
Sterescu M., nr. 7, p. 420
Sterescu M., nr. 7, p. 421
Sterescu M., nr. 8, p. 503
Sterescu M., nr. 8, p. 504
Sterescu M., nr. 9, p. 559
Sterescu M., nr. 9, p. 559
Sterghiu M., nr. 12, p. 710
Stoicescu C., nr. 11, p. 649
Şapşe A., nr. 7, p. 419
Şerban E., nr. 4, p. 202
Şerban E., nr. 11, p. 645
Teodorescu R., nr. 1, p. 17
Teodorescu R., nr. 3, p. 144
Teodorescu L., nr. 5, p. 281
Teodorescu C., nr. 9, p. 508
Teoreanu I, nr. 2, p. 93
Todericiu D., nr. 7, p. 399
Toma M. C., nr. 7, p. 421
Tomescu E., nr. 1, p. 10
Toncu Al., nr. 2, p. 80
Toth I., nr. 6, p. 319
Tudose R., nr. 2, p. 80
Tudose R., nr. 9, p. 544
Tutelea A., nr. 9, p. 596
Tilicenko M. N., nr. 11, p. 631
Triculescu M., nr. 2, p. 99
Udrea C., nr. 5, p. 265
Unterman W. H., nr. 3, p. 170
Unterman W. H., nr. 7, p. 415
Unterman W. H., nr. 8, p. 504
Vasiliev R., nr. 4, p. 229
Vasiliev R., nr. 4, p. 230
Vasiliev R., nr. 12, p. 735
Vasiliev R., nr. 12, p. 735
Vasilescu C., nr. 12, p. 735
Vasiliu C., nr. 9, p. 525
Velniceru A., nr. 3, p. 161
Velniceru A., nr. 8, p. 459
Voicu V., nr. 12, p. 706
Voiculescu I., nr. 6, p. 319
Weinberg M., nr. 11, p. 652
Wermescher B., nr. 12, p. 723
Wexler T., nr. 11, p. 738
Zalmanovici B., nr. 9, p. 560
Zultner I., nr. 11, p. 645
Zugrăvescu P., nr. 2, p. 86

Acenaften (în industria coloranţilor) 6,331
Acetonă-fenol (secţia de la Combinatul Oneşti) 10,567
Acid azotic (noutăţi în tehnologie) 12,701
Acid chinaldinic (dozarea Hg cu) 2,88
Acid α. ε — diaminocapronic (identificare şi dozare) 8,503
Acid fluorhidric (brevet fabricare pur) 6,376
Acid 4-hidroxi-3-metoxibenzoic (studiu analitic) 7,420
Acid sebacic (din ulei de ricin) 12,708
Acid sulfuric (sobă contact modificată) 2,65
Acid sulfuric (analiză volumetrică amestec) 7,420
Acid vanilic (dozarea dietietilamidei) 9,559
Acid vanilic (studiu analitic) 7,420
Aer (ca agent de răcire) 1,72
Agenţi activi de suprafaţă (apreciere proprietăţi dispersante) 8,494
Agitator (cu spărgător de vîrtej) 10,609
Albastru direct (rezistent cuprabil) 7,392
Alchilfenoli (brevet obţinere) 1,53
Alcool furfurilic (determinare cromatografică) 11,664
Alcool octilic (din ulei de ricin) 12,708
Aliaj Al-Si (fabricare electrotermică din caolin) 3,150
Aliaj CPV — PEC (utilizări) 5,280
Amidopirin (dozare din antigermin) 4,233
p-Aminofenol (prin reducerea nitrobenzenului), 11,649
2-Amino-l-naftil-4-sulfamide (brevet obţinere) 9,559
Amonite (brizanţa explozivilor cu) 4,206
Analiză neutronică (instalaţie de) 1,35
Anhidridă borică (preparare) 1,19
Anticoroziune (probleme de... la fabrica de antibiotice) 11,659
Apa de mare (oxid de magneziu din) 11,641
Apă potabilă (conducte din CPV pentru) 9,538
Ape amoniacale cocserii (obtinerea germaniului din) 9,508
Argint (dozare cu mercaptani) 9,557
Autoclave (de înaltă presiune cu agitare) 9,560
Azotat de amoniu (brizanta explozivilor de) 4,206
Azotat de amoniu (tendinţe în tehnologie) 12,701
Azotat de amoniu (instalaţii de la Combinatul chimic Făgăraş) 9,505

Bicarbonat de sodiu (reducerea combustibilului la) 9,520
Biciclo-[2.2.1]-heptadiena-2.5 (sinteza Diels-Alder) 8,503
Bicromat de sodiu (controlul fabricaţiei cu izotopi) 5,272
Bilanţ termic (calcinator sodă) 9,524
Bis-dicetone (brevet obtinere) 1,53
Bor (analiză neutronică a) 1,35
Brevete 1,53 ; 2,124 ; 6,376 ; 8,502 ; 9,559 ; 10,585 ; 11,684 ; 12,720
Borzeşti (complexul petrochimic) 5,261
Burete de titan (obţinere) 1,26
Burete de titan (determinare impurităţi in) 1,41

Cadmiu (din subproduse rafinare Zn) 6,319
Calcinator sodă (bilanţ termic la) 9,524
Cantemir D. (precursor în chimie) 7,399
Captare praf (în metalurgia neferoasă) 10,596
Carbid (controlul fabricaţiei cu izotopi) 5,274
Carboamoniacaţi (îngrăşăminte lichide cu) 6,324
Carbonatul de bariu (indici tehnico-economici) 1,59
Carbonat de sodiu (brevet obţinere) 8,502
Carboximetilceluloză (indici tehnico-economici) 1,59
Celuloze şi derivaţi (grefaţi) 9,525
Ciclohexanol (determinare cromatografică) 10,614
Ciclohexanonă (condensare cu aldehide butirice) 11,631
Ciclohexanona (determinare cromatografică) 10.614
Cinetica schimbului de ioni (în granule) 10,617
Cinetica grefării 9,528
Clor (brevet concentrare) 8,502
p-Clorfenil-fenil-sulfona (fabricare) 8,468
Clorhidrat de cisteamină (preparare) 8,476
Clorit de sodiu (în chimia analitică) 12,723
Clorura de amoniu (indici tehnico-economici) 1,60
Clorura de polivinil (la conducte de apă potabilă) 9,538
Clorura de polivinil aspecte economice) 7,425
Clorura de polivinil (amestecuri pentru izolare cabluri) 10,586
Clorura de polivinil (stabilizatori pentru) 10,575
Clorura de polivinil (verificarea ţevilor din) 10,570
Clorura de sodiu (obţinere pură, neaglomerabilă) 4,202
Clororarea polietilenei (de presiune joasă) 5,275
Complex $CaF_2.BF_3$ (preparare) 1,17
Cocserii (germaniu din apele de la) 9,508
Coloana (pentru extracţia lichid-lichid) 9,544
Coloranţi reactivi (developare pe bumbac) 4,209
Combinatul chimic Făgăraş (secţia azotat de amoniu) 9,505
Combinatul de îngrăşăminte azotoase (Roznov) 12,695
Combustibil (reducere la fabricarea $NaHCO_3$) 9,520
Concentrate complexe sulfuroase (prelucrare cuptor electric) 5,265
Concentrate complexe sulfuroase (prelucrare) 8,445
Concentrate complexe sulfuroase (prăjire prin fluidizare) 3,129
Contactor Reman 9,547
Conducte şi recipiente (din CPV la instalaţii de apă potabilă) 9,538
Copolimeri grefaţi (derivaţi celulozici) 9,525
Cristalizare (separare prin) 6,338
Cristalizare (studii) 10,602
Cristale săruri (potasice neaglomerabile) 1,3
Cromatografie (pe coloană de celuloză) 1,44
Cromatografie (pentru identificarea toluidinelor) 1,38
Cromatografie de gaze (experimentală) 1,31 ; 3,165 ; 4,224 ; 5,290 ; 5,297 ; 6,341 ; 7,406 ; 9,549
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (pe amestecuri de hidrocarburi C_5–C_7) 3,173
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (produse de dehidrogenare ciclopentan) 3,177
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (gaze de cracare) 6,347
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (produse de dehidrogenare) 8,497
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (determinare ciclohexanol şi ciclohexanonă) 10,614
Cromatografie de repartiţie gaz-lichid (determinarea amestec silvan, furfurol, furfurilic) 11.664
Cronica 1,48 ; 2,107 ; 3,179 ; 4,234 ; 5,308 ; 6,357 ; 8,492 ; 10,619 ; 11,685 ; 12,729
Cuptor rotativ (prelucrare concentraţii sulfuroase în) 8,445
Curbe granulometrice (determinare la coloranţi) 4,220

Detecţia substanţelor nocive (din atmosfera locurilor de muncă) 1,45
Detecţia substanţelor nocive (pompe pentru) 5,305
Detectori (la cromatografia gazelor) 9,549
Dicetone (brevet obţinere) 1,53
Diclorhidrat de cistamină (preparare) 8,476
Dietilamidă acid vanilic (dozare) 9,559
Documentare 1,50 ; 2,101 ; 3,181 ; 4,244 ; 6,365 ; 7,242, 9,563 ; 10,625 ; 11,675 ; 12,741

Eficienţa cercetării (tehnico-ştiinţifice) 1,1
Electrod rotativ (de taler la determinarea din produse miniere) 12,720
Etilena (brevet obţine din alcani) 8,502
Etilenglicol (determinare din aer) 8,503
Evaporare (cu efect multiplu) 3,156
Extracţia lichid-lichid (coloană pentru) 9,544

Fenilendiamina (dozare cromatografică) 5,296
Feronichel (obținere din serpentine) 7,379
Fenol-acetona (secția de la Combinatul Onești) 10,567
Fire și fibre sintetice (producție mondială) 2,110
Flavon-7-hidroxiacetat de etil (dozare polarografică) 3,178
Fluidizare (prăjirea concentrate prin) 3,129
Fosforite vietnameze (superfosfat din) 9,512
Fosforite vietnameze (acid fosforic din) 11,637
Fovane (dozare) 4,232
Ftalocianina de cupru (sinteza) 5,281
Ftalilsulfatiazol (dozare) 12,736
Furfurol (determinarea polarografică) 11,664
Furoinoxima (comportare cu ioni PE și Pd) 10,615

Germaniu (din apele amoniacale cocserii) 9,508

n-Hexan-benzen (rectificare amestecuri)8,489
Hidrocarburi (analiza cromatografică) 5,297
Hidrocarburi (inițierea oxidării) 9,548
Hidrogen (brevet obținere) 8,502
2-Hidroxi-dihidro-chinoxalina (dozare) 7,421

Indici tehnico-economici (carbonat de bariu) 1,59
Indici tehnico-economici (carboximetilceluloza) 1,59
Indici tehnico-economici (clorura de amoniu) 1,60
Informații economice (producția de fibre și fire sintetice) 2,110
Informații economice (industria chimică în R.S. Cehoslovacă) 2,112
Informații economice (producția cauciuc sintetic) 3,184
Informații economice (industria chimică și petrolieră a R.D.G.) 4,239
Informațiii economice (obținerea petrochimică a naftalinei) 5,308
Informații economice (industria petrolieră și chimică din R.P. Ungară) 6,361
Informații economice (clorura de polivinil) 7,425
Informații economice (industria chimică a R.P. Polonă) 7,249
Informații economice (sulful și acidul sulfuric) 8,498
Informații economice (dinamica produselor chimice) 8,444
Informații economice (Informații din U.R.S.S., R.P.B., R.S.C., R.D.G. și R.P.P.) 9.581
Informații diverse țări : Algeria 4,244 ; Brazilia 4,244 ; R.P. Bulgaria 6.361 ; 8.562 ; 11.680 ; R. S. Cehoslovacă 1.50 ; 2.112; 4,243 ; 8.562 ; R. P. Chineză 1.50 ; R.P.D. Coreeană 2,109 ; 6,361 ; India 4,244 ; Italia 4,244 ; R.P. Polonă 4.243 ; 3,178 ; 7,429 ; 8.562 ; R.D. Germană 2.108 ; 3,181 ; 6.360 ; 8,562 ; R.P. Ungară 1.49 ; 2.109 ; 3,180 ; 4,243 ; 6,360 ; R.D. Vietnam 1.50 ; 3.361 ; U.R.S.S. 1,48 ; 2,108 ; 3,180 ; 4,242 ; 6.359 ; 8.561 ; 11.680 ; 12.742
Îngrășăminte azotoase (Combinatul de la Roznov) 12,695
Inhibitori de cristalizare (săruri potasice)) 1.3
Inițierea oxidării hidrocarburilor (procedeu pentru) 9.548
Înregistrarea radioactivității (hîrtii cromatografice) 6,346
Iodometrică (determinarea ionului CN =) 2.49
Insecticide (analiza — din grupa aldrin) 2,99
Integrator electromecanic (schema) 9,556
Iod radioactiv (preparare) 12.706
Izolații din CPV (pentru conductoare și cabluri) 10,586
Izopren (polimerizare stereospecifică) 5,284
Izotopi radioactivi (aplicați la Combinatul chimic „Karl Marx“) 5,272

Lampant (peroxidare cu radiații) 7,387
Lisina (identificare și dozare) 8,503
Lupta pentru calitate (sarcină centrală) 4,193

Magneziometrică (obținerea Ti pe cale) 1,26
Malathion (fabricare) 8,470
Maturizare (rapidă superfosfat) 1,10
Medicamente (control amperometric) 12,723
Melamina (din uree) 11,652
Mercaptani (reactiv pentru Ag) 9,557
2-Mercaptotiazolin 8,476
Mercur (dozare cu acid chinaldinic) 2,88
Metanol (secția de la Combinatul chimic „I. V. Stalin“) 8,441
3-Metil-cromona (dozare polarografică) 3,177
Metale rare (determinare cantitativă) 10,616
Metalurgie neferoasă (captarea prafului în) 10,596
Metil-izobutil-cetona (obținere) 7,377
Mijloace chimice (în protecția plantelor) 8,459
Minereuri fin concrescute (valorificare complexă) 10,593

Nichel (determinare gravimetrică) 4,223
Nichel (extragere din serpentine) 7,379
Nistatina (reacție identificare) 8,504
Nistatina (dozare colorimetrică) 7,415
Nitrobenzen (reducere la *p*-aminofenol) 11,649
p-Nitro-fenetol (dozare) 7,419
Nomograme (transformare % în fracții molare) 1, cop. IV
Nomograme (determinarea viscozității gazelor la diverse temperaturi) 2, cop. IV.
Nomograma (calculul presiunii de vapori și temperatura de fierbere hidrocarburi) 3, cop. IV.
Norbornadiena (sinteză) 8,503
Note tehnice 1,54
Onești (Combinatul de cauciuc, secția fenol-acetonă) 10,567
Oxidarea xilenilor 1,22

Oxid de magneziu (din apa de mare) 11,641
Oxid de magneziu (brevet obținere apă de mare) 6,376
Oxid de mesitil (hidrogenare) 7,377
Oxigen (dozare în burete titan) 1,42

Pământ filtrant (fabricație indigenă) 2,80
Plumb (determinare polarografică cu acid picrolonic) 12,...
Plumb (dozare cu acid dibromantranilic) 12,735
P.M.T. (determinare spectrofotometrică) 1,43
P.M.T. (cromatografie pe hîrtie) 2,96
Policondensare (interfacială) 2,76
Polietilena joasă presiune (clorurare și compoundare) 5,275
Polietilena joasă tensiune (extrudere bare din) 7,403
Polimerizare stereospecifică (a izopropenului) 5,284
Polivinilalcool (sinteza) 5.287
Polivinilalcool (nota) 6.329
Pompe detecție (verificarea capacității de lucru) 10.619
Potențiometru (electronic cu înregistrare automată) 2,89
Potențiometru (înregistrator, schemă) 9,556
Prăjire strat fluidizat concentrate sulfuroase) 8,445
Procain-penicilină (dozare colorimetrică) 3,170
Procedeu (inițierea oxidării hidrocarburilor) 9.548
Protecția muncii (prevenire îmbolnăviri profesionale) 6.350
Protecția muncii (verificarea capacității de lucru a pompelor de detecție) 10.619.
Protecția muncii (detecția substantelor toxice) 1,45
Protecția muncii (detecția cu pompe a nocivelor) 5,305
Protecția plantelor (mijloace chimice de) 8.459
Protecția plantelor (probleme și orientări în) 4,211
Pulberi (pesticide, determinarea diametrului maxim) 3,161
Pulberi (umectabile, schemă fabricație) 8,463

Radianți de infrarosii (uscarea Na_3HCO_3) 9,523
Radiații ionizante (la peroxidarea lampantului) 7.387
Recenzii 1,56 ; 2,115 ; 3.187 ; 4,248 ; 5,310 ; 6,370 ; 7,433 ; 9,565 ; 10.627 ; 11,690 ; 12.745.
Reducerea combustibilului (al fabricarea $NaHCO_3$) 9,520
Rivanol (dozare) 4,231
Roznov (Combinatul îngrășăminte azotoase) 12.695

Săruri potasice (cristale neaglomerabile din) 1,3
Serpentine (extragere Ni din 7,379
Siliciu (de puritate, obținere) 3,137
Siliciu (spectral pur din silani) 3,144
Silvan (determinarea cromatografică gaz-lichid) 11,664
Similitudine (în proiectare) 4,195
Sinterizare (sub presiune) 11,645
Sodă caustică (controlul concentrării cu izotopi) 5,274
Sodiu (dozare cu piroantimoniat) 2,100
Sparteina (dozare fotometrică) 1,43
Spectrofotometrică (determinarea P.M.T.) 1,43
Spectroscopie (chimică aplicată) 12,710
Strat fluidizat (amestecarea particulelor solide în) 2,93
Strat fluidizat (parametrii prăjire în) 3,130
Strat fluidizat (schema prăjirii în) 8,446
Streptomicina (dozare) 1,44
Streptomicina (brevet obținere sulfat de) 1,54
Sulfați (dozare prezența Ca și Mg) 5,303
Sulf (umectabil din gaze de cocserie) 8,461
Sulf (și acid sulfuric, date economice) 8,498
Sulfoftaleina (brevet bromurare) 1,53
Superfosfat (maturizare rapidă) 1,10
Superfosfat (fabricat din fosforite vietnameze) 9,512

Tehnica sinterizării (sub presiune) 11,645
Tetrafluoborat (de potasiu) 1,19
Tetraiodură de siliciu (sinteză și purificare) 3,137
Tibon, Tiroton (dozare) 9,559
Titan (obținere burete) 1,26
Titan (determinarea impurități) 1,41
Toluidine (identificare cromatografică) 1,38
Transfer (căldură sau de masă) 2,97
Țevi de CPV rigidă (verificare calitativă) 10,570

Uleiuri sulfatate (îmbunătățirea calității) 3,171
Ulei de ricin (obținere din acid sebacic și alcool octilic) 12,708
Uree (probleme în fabricare) 8,478
Uree (melamină din) 11,652
Urme impurități (analiză în produse chimice) 7,412

Valorificare complexă (minereuri fin concrescute) 10,593
Vandiț (dozare) 9,559
Vanilină (dozare în mediu neapos) 12,735
Vietnam (fabricare acid fosforic din fosforite din) 11,637
Vietnam (superfosfat din fosforite din) 9,512
Vinilacetat (polimerizare în metanol) 5,287
Vioform (dozare) 4,233
Vitamina C (dozare rapidă) 7,421)
Volatilizarea Pb și Zn (din material peletizat) 8,451

Wältz (prelucrare concentrate sulfuroase complexe) 8,445

Xileni (oxidare) 1,22
Zinc (dozare gravimetrică) 2,91
Zinc (prăjire concentrată cu) 3,129
Zinc (dozare colorimetrică) 5,296
Zircon (determinare cu acid tiosalicilic)

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1963

INGINERI și TEHNICIENI

Abonați-vă pe anul 1962

la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociația Științifică a Inginerilor și Tehnicienilor în colaborare cu departamentele economice de resort. Revistele contribuie la ridicarea nivelului pregătirii profesionale a cadrelor tehnice din producție, învățămînt, cercetare și proiectare prin publicarea de articole și note privind ultimele realizări obținute în științele tehnice din țară și străinătate.

Apar:

AUTOMATICA ȘI ELECTRONICA
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UȘOARĂ
METALURGIA ȘI CONSTRUCȚIA DE MAȘINI
PETROL ȘI GAZE
REVISTA DE CHIMIE
INDUSTRIA ALIMENTARĂ produse animale
INDUSTRIA ALIMENTARĂ produse vegetale
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAȚII
și GAZETA „TEHNICA NOUĂ"

Costul unui abonament anual pentru ingineri și tehnicieni : Metalurgia și Construcția de Mașini 48 lei ; celelalte reviste 30 lei ; Gazeta „Tehnica Nouă" 26 lei; pentru biblioteci, instituții, cabinete tehnice etc. 100 lei la oricare revistă și 26 lei la gazeta „Tehnica Nouă". Plata se face prin cont virament nr.070124 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin sau la casieria noastră, București, str. Ion Ghica nr. 3, et. I, Raionul T. Vladimirescu

CĂTRE AUTORI

Comitetul de Redacție al Revistei de Chimie invită inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, cercetare și învățămînt să trimită redacției spre publicare lucrările lor științifice și practice.

Pentru asigurarea unui nivel corespunzător de dezbatere a problemelor, considerăm util a informa autorii asupra următoarelor :

Articolele trimise spre publicare sînt supuse spre avizare Comitetului de Redacție al revistei, urmată de întocmirea unui referat de către un specialist. Observațiile sînt aduse în scris la cunoștința autorului, care va ține seama de ele sau va justifica menținerea punctului său de vedere.

Lucrările efectuate în cadrul planului de cercetare vor fi avizate de conducerea institutului respectiv.

Nu vor fi trimise spre publicare lucrările în curs de brevetare.

Articolele acceptate spre publicare nu pot fi oferite și altor reviste fără permisiunea Comitetului de Redacție.

O dată cu înaintarea manuscrisului este necesar a se indica și adresa exactă a autorului, cît și adresa unității unde s-a executat lucrarea. Autorii cărora li se trimit șpalturile pentru a fi corectate sînt rugați a le restitui în cel mai scurt timp ; întîrzierile provoacă amînarea publicării articolului.

Corectura articolelor se va limita la îndreptarea greșelilor de tipar și a altor greșeli grafice. Se va evita modificarea textului original.

STILUL ȘI STRUCTURA ARTICOLELOR

Se recomandă redactarea articolelor într-un limbaj clar și concis, ținînd seamă de următoarele indicații :

Titlul va fi concis, exprimînd în mod explicit tema și scopul lucrării. În cazul unui ciclu de articole pe o anumită temă, fiecare articol va avea același titlu general, urmat de un număr de ordine și de titlul articolului curent din seria respectivă.

Introducerea va cuprinde prezentarea și scopul cercetării și o sumară trecere în revistă a lucrărilor anterioare în problema respectivă, cu referințe bibliografice.

În partea experimentală se vor descrie exact și detaliat metodele și materialele utilizate, pentru a permite reproducerea lucrării de către cei interesați. Procedeele tehnice noi vor fi descrise în mod amănunțit ; metodele cunoscute trebuie însoțite numai de referințe bibliografice adecvate.

Rezultatele vor fi prezentate în mod concis, utilizînd tabele și figuri. Se va indica nivelul erorilor experimentale.

Numărul figurilor, al formulelor chimice și al tabelelor trebuie redus la minimum (tabelele se vor da sub formă de diagrame).

Discutarea și interpretarea rezultatelor trebuie să urmeze prezentării lor, într-un capitol separat.

Nomenclatura, simbolurile, formulele și ecuațiile se vor scrie conform normelor în vigoare. Lista simbolurilor va fi dată la sfîrșitul lucrării.

Referințele bibliografice se vor numerota în text în ordinea în care apar, iar lista completă se va da la sfîrșitul articolului.

Se vor da toate inițialele numelui autorului.

Numele revistelor se vor prezenta în limba originală. Titlul va fi urmat de numărul volumului, în cifre arabe, an, numărul revistei și numărul primei pagini a articolului.

Dacă se citează cărți, se va respecta următoarea ordine : autor, titlu, editură, locul publicării, an, volum, ediție, pagină.

Lucrarea va fi însoțită de un rezumat, care va expune problemele principale în așa fel încît să poată fi înțeles de cititori fără ca aceștia să recurgă la textul articolului. Rezumatul nu va depăși opt rînduri dactilografiate.

DACTILOGRAFIEREA MANUSCRISELOR

1. Toate manuscrisele și rezumatele vor fi dactilografiate la două rînduri, pe o singură față a hîrtiei și cu margini corespunzătoare pe partea stîngă. Manuscrisele vor fi predate în două exemplare.

2. Notațiile din tabele se vor dactilografia clar ; numărul coloanelor fiecărei tabele trebuie redus la minimum.

3. Figurile sau schițele se vor executa clar ; literele, cifrele și toate punctele de pe diagrame se vor scrie citeț. Numele autorului și titlul articolului se vor scrie pe verso-ul fiecărei schițe. Legendele figurilor se vor dactilografia pe o foaie separată.

S-au stabilit următoarele norme privind textul articolelor, la care se adaugă figurile respective :

1. Lucrări originale, maximum 10 pagini.

2. Lucrări de tehnologie chimică bazate pe experiența practică din industrie, maximum 10 pagini.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 8 pagini.

4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 8 pagini.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini.

6. Scurte comunicări (pentru prioritate), maximum două pagini.

Lucrările se vor trimite pe adresa : Publicațiile Tehnice ASIT, str. I. Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

Tematica Revistei de Chimie pentru anul 1962

Revista de Chimie are drept scop sprijinirea inginerilor și tehnicienilor din industria chimică în ridicarea nivelului pregătirii lor tehnico-științifice, prezentarea problemelor legate de introducerea tehnicii noi în industria chimică sub aspect științific și tehnologic și oglindirea succeselor repurtate în domeniul chimiei. Pentru a putea cuprinde toate problemele, tematica revistei a fost profilată astfel încît să cuprindă o treime probleme de tehnologie chimică, o treime probleme de cercetare — originale sau de contribuție — cu interpretări sau aplicații practice și ultima treime rubricile permanente de documentare, cronică, recenzii etc.

În cadrul problemelor de tehnologie chimică, *articolele se vor referi în mod deosebit la uzinele care intră în funcțiune în perioada anilor 1962—1965 și la modernizarea tehnologiilor existente ; la elaborarea materialelor se vor avea în vedere următoarele aspecte :*

— Îmbunătățirea tehnologiilor existente. Materialul va cuprinde : descrierea sumară a tehnologiilor existente ; descrierea detaliată a procedeului nou ; descrierea amănunțită a fazelor ce vor fi modificate, cu reprezentarea schemelor tehnologice ; compararea tehnologiilor ; bilanțul economic comparativ asupra utilajelor ; considerații economice și indici economici de bază.

Vor fi publicate cu precădere articolele care se ocupă de îmbunătățirea tehnologiilor: în industria actuală de polimeri; în industria de îngrășăminte minerale de mare eficacitate, în cadrul producției actuale de îngrășăminte; în industria de fabricare a antidăunătorilor; de îmbunătățirea indicilor tehnologici în industria de amoniac, acid azotic, uree; de modernizarea tehnologiilor în industria metalurgiei neferoase; de introducerea de utilaje de mare eficacitate în industria chimică; de calitatea și prezentarea produselor; de calitatea produselor de export.

— Tehnologii noi neaplicate în țara noastră. Materialul va cuprinde: aspecte tehnico-economice privind introducerea noului procedeu în economia țării noastre; prezentarea sumară a noului procedeu; descrierea utilajelor moderne în cadrul tehnologiei propuse; gradul de automatizare a noii tehnologii; indicii tehnologici.

Se vor publica cu precădere articole privind: noi tipuri de cauciuc sintetic și materiale auxiliare; noi sorturi de polimeri; îngrășăminte minerale de mare eficacitate; antidăunători cu toxicitate redusă; metode tehnologice moderne în industria amoniacului, acidului azotic și ureei; procedee tehnologice noi în industria metalurgiei neferoase; studii tehnico-economice de valorificare prin metodele moderne a materiilor prime indigene sau a subproduselor din industria chimică; probleme de importanță industrială legate de cataliza eterogenă; utilaje moderne.

În problemele de cercetare, *materialele se vor încadra în:*

— Articole de cercetare fundamentală (care vor conține un element original) legate de problemele actuale și de perspectivă pentru țara noastră.

— Lucrări în legătură cu operațiile și procedeele fizice și chimice fundamentale din industria chimică.

— Articole de o valoare deosebită bazate pe cercetări efectuate, cu contribuții originale, relevîndu-se caracterul de originalitate a lucrării.

Redacția recomandă să se abordeze teme de perspectivă cu aplicare industrială.

La rubrica **„Laborator"** *se va da prioritate articolelor privind metode moderne fizico-chimice cu durată redusă de lucru și care asigură îmbunătățirea calității produselor chimice.*

Pentru rubrica **„Tînărul inginer"**, *redacția recomandă teme utile cadrelor noi din producție sau articole din care rezultă activitatea laborioasă a tinerelor cadre. Se vor publica cu precădere materiale de inginerie chimică.*

Pentru rubrica **„Protecția muncii"** *redacția propune teme privind: toxicologia locurilor de muncă; organizarea și înzestrarea laboratoarelor de toxicologie; măsuri pentru evitarea accidentelor grave și a exploziilor în laboratoare și în industrie.*

Materialele „pentru prioritate" la rubrica **„Scurte comunicări"** *se publică pe răspunderea autorilor (fără revizie tehnică); ele nu vor depăși două pagini de manuscris, bibliografia fiind citată în text sau sub formă de notă de picior.*

Inginerii, chimiștii și tehnicienii din producție sînt rugați să comunice realizări, inovații, raționalizări din întreprinderea unde lucrează.

Autorii care publică lucrări în reviste străine sînt rugați a trimite redacției spre publicare un rezumat al lucrării, pentru a putea fi cunoscută și de cititorii noștri.

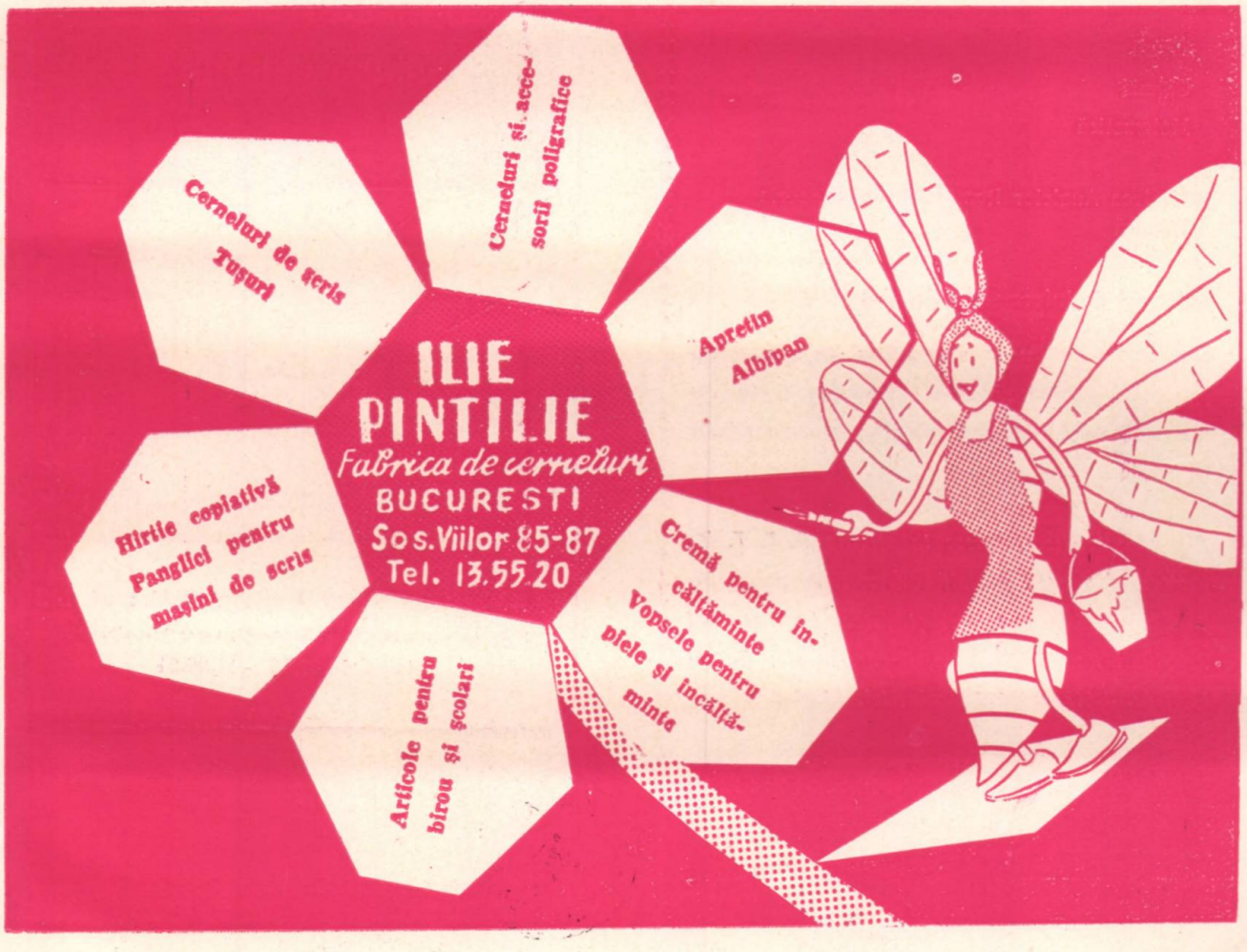
ÎNTREPRINDEREA 13 SEPTEMBRIE
FABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE
Bucureşti
Calea 13 Septembrie nr. 192

produce şi livrează

Vopsele pe bază de emulsie PVA (vinacet) pentru zidărie, în diferite culori pastel.

Vopselele pe bază de emulsie PVA, după întărire şi uscare, au un aspect mat, plăcut, rezistă la spălare cu apă.

Se aplică cu pensula, bidineaua sau prin stropire.



ISRS

INGINERI ŞI TEHNICIENI

Citiţi publicaţiile editate de

Institutul de Studii Romîno-Sovietic al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele Romîno-Sovietice, seriile :

Metalurgie

Matematică-Fizică

Chimie

Revistele de Referate, seriile :

Fizică

Chimie

Matematică

Biblioteca Analelor Romîno-Sovietice, seria Tehnică

Buletinul de informare ştiinţifică

care vă vor sprijini în munca dvs. cu bogata experienţă a ştiinţei şi tehnicii sovietice şi vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P. T. T. R., factorii şi agenţii poştali, difuzorii de presă din întreprinderi şi instituţii şi direct la Institutul de Studii Romîno-Sovietic, Bucureşti str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

Citiţi

TEHNICA NOUĂ

ORGAN AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR

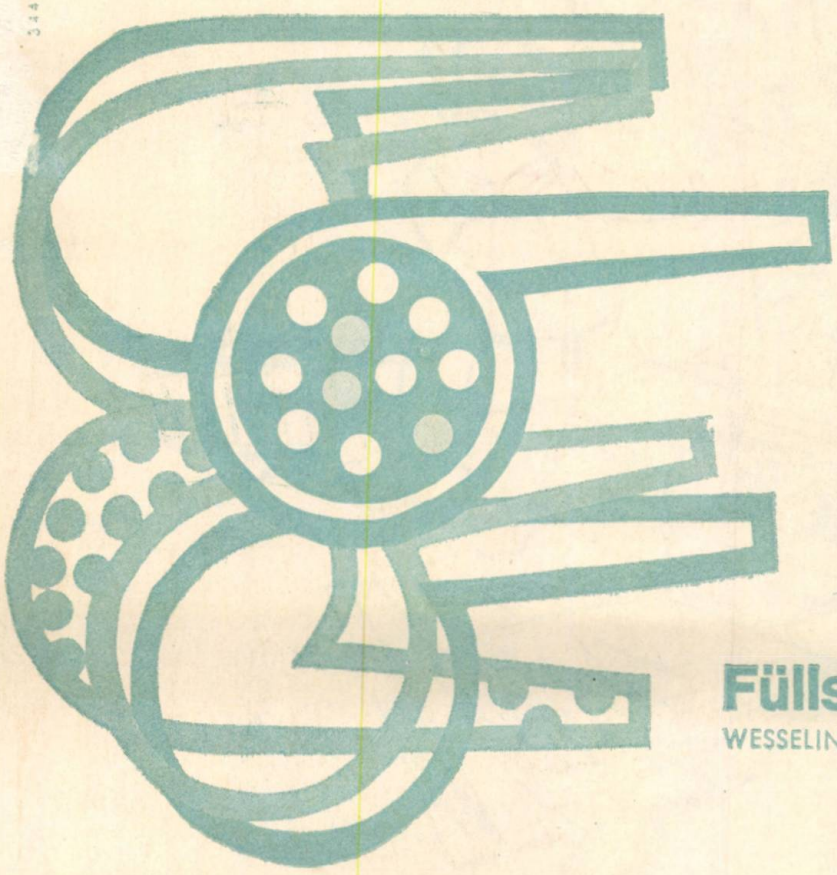
Vă informează săptămînal

ASUPRA ULTIMELOR REALIZĂRI TEHNICE DIN ŢARĂ ŞI STRĂINĂTATE

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL: 26 LEI

Redacţia şi administraţia: Bucureşti, Calea Victoriei 118

Telefon 13.27.60 – 14.06.24



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 DUROSIL CALSIL
AKTIVATOR R AS7 TEG

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

A APĂRUT

VOLUMUL VIII

DIN

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUA

Volumul conține termenii directori care încep cu litera Fis — G

COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

Vă puteți procura acest volum, ca și cele anterioare, la librării, difuzorii de cărți din întreprinderi și prin „Publicațiile Tehnice ASIT", București, str. Ion Ghica nr. 3, raionul Tudor Vladimirescu, cont 070 124 B.R.P.R. — filiala I. V. Stalin.

Pentru o muncă raţională

operaţiile de lungă durată sînt de neconceput. Astăzi maşinile moderne uşurează spălatul şi călcatul. Prin folosirea produselor noastre speciale de mare eficacitate

DITALAN, LIMPIGEN, SPELLIN

se realizează o creştere a economicităţii şi o ameliorare a calităţii. De aceea, întreprinderile moderne utilizează şi în prezent produsele protectoare de fibră şi culoare fabricate de

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

„ BUCUREȘTI ”

FABRICA DE MASE PLASTICE

STR. ZIDURI MOȘI 23 BUCUREȘTI, R. 23 AUGUST • TEL. 12.70.09, 12.17.35

produce

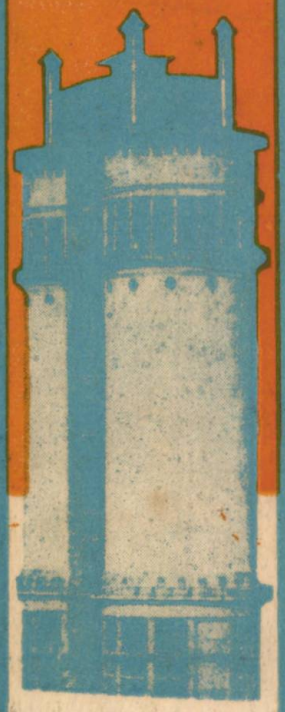
AMBALAJE pentru industria de medicamente (flacoane, butelii, dopuri, cutii pentru fiole etc.).

DIVERSE AMBALAJE (cutii pentru acuarele, cutii pentru creioane, cutii pentru pelicanol, penare școlare, bușoane pentru sticle de tuș etc.).

ARTICOLE B.L.C.
Produse industriale

PRODUSE CU ADAPTABILITATE MULTIPLĂ, REZISTENTE ȘI UȘOARE

COMBINATUL CHIMIC FAGĂRAȘ



produce

AZOTIT DE SODIU

AZOTAT DE SODIU

SULFAT DE AMONIU

livrează

AMONIAC ANHIDRU

SOLUȚIE DE AMONIAC 20 ȘI 25%

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

GRANULE CU AZOT CA:

NITROCALCAR

AZOTAT DE AMONIU